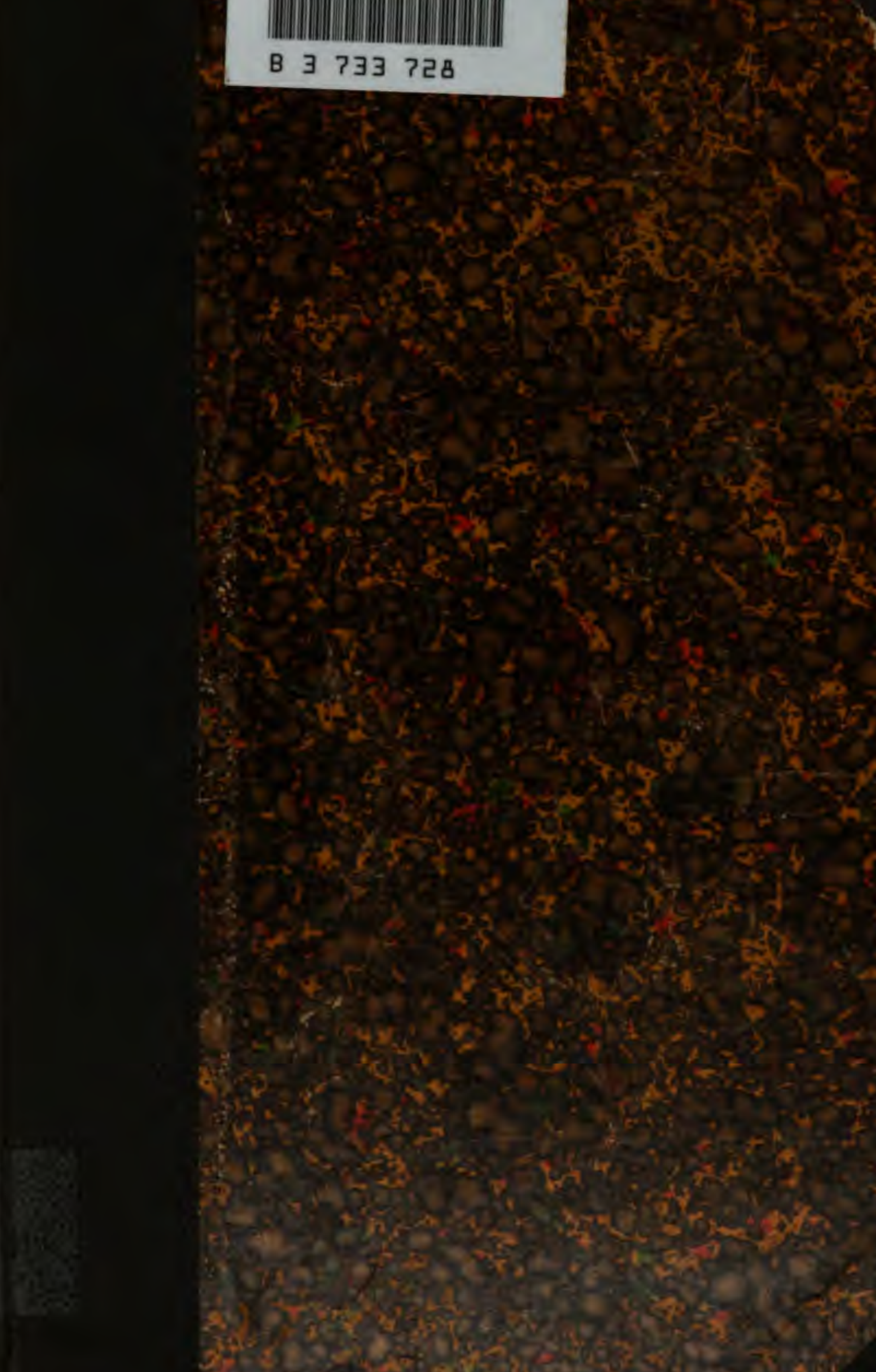
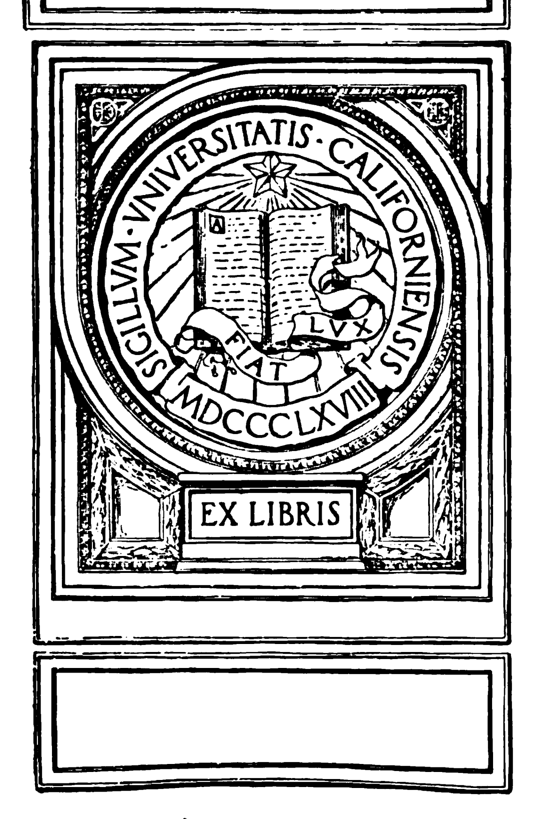



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurts

Geh. Medizinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

Dr. G. Frerichs a. o. Professor an der Universität Bonn. und **Dr. H. Frerichs** Assistent am Pharm. Institut in Braunschweig.

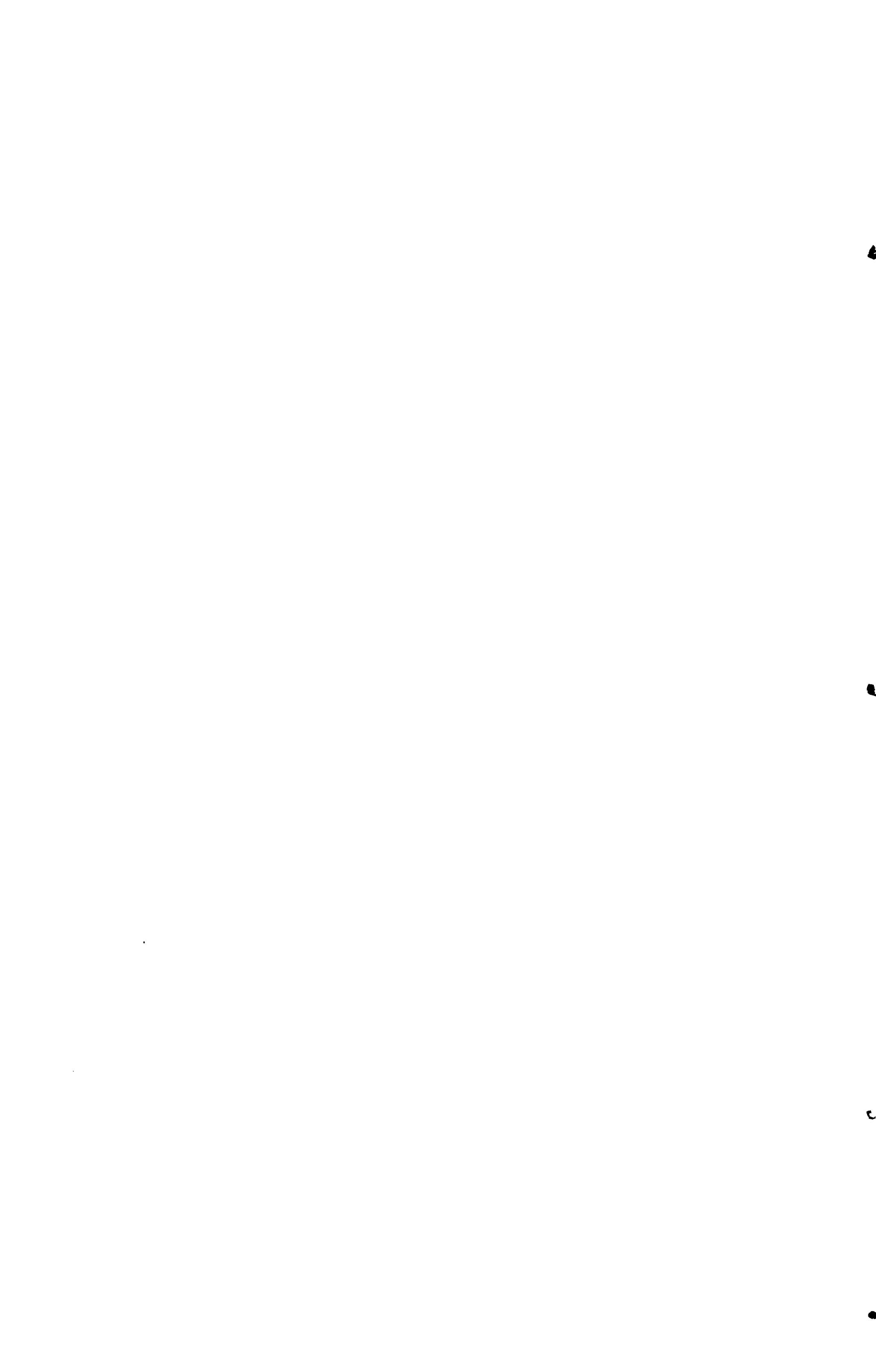
38. Jahrgang, 1903.

(Der ganzen Reihe 63. Jahrgang.)

Göttingen

Vandenhoeck & Ruprecht

1905.



Inhaltsübersicht.

Seite

I. Pharmakognosie 1

A. Arzneischatz des Pflanzenreichs 1

I. Allgemeiner Teil 1

II. Spezieller Teil 21

Abietaceae 21. Algae 26. Amaryllidaceae, Ampelideae, Amygdalaceae 27. Anacardiaceae, Apocynaceae 28. Araliaceae 29. Aristolochiaceae 30. Aurantiaceae, Berberidaceae 31. Betulaceae 33. Bignoiaceae, Burseraceae 34. Cactaceae, Caesalpiniaceae 35. Cannabineae 36. Celastraceae, Compositae 37. Convolvulaceae 39. Cornaceae, Crassulaceae 41. Cruciferae 42. Cucurbitaceae, Cupressaceae 43. Cycadaceae, Diosmaceae 44. Dipterocarpaceae 45. Equisetaceae 47. Ericaceae, Erythroxylaceae 48. Euphorbiaceae 52. Filices 53. Fumariaceae 54. Fungi 55. Gentianaceae 60. Geraniaceae, Globulariaceae, Gramineae 62. Hippocastanaceae, Iridaceae 63. Labiatae, Lauraceae 65. Lichenes, Liliaceae 66. Linaceae 69. Loganiaceae 70. Loranthaceae 71. Magnoliaceae, Malvaceae, Melanthaceae 72. Meliaceae, Mimosaceae 73. Moraceae 74. Myristicaceae 75. Myrsiniaceae, Myrtaceae 76. Oleaceae 77. Orchidaceae 80. Palmae 81. Papaveraceae 82. Papayaceae, Papilionaceae 86. Piperaceae 90. Polygonaceae 91. Podocarpaceae 93. Primulaceae, Ranunculaceae 94. Rosaceae, Rubiaceae 96. Rutaceae 104. Salicaceae, Santalaceae 105. Sapotaceae, Scrophulariaceae 106. Simarubeae 108. Smilaceae, Solanaceae 109. Sterculiaceae 112. Styraceae, Taxaceae 114. Ulmaceae, Umbelliferae 115. Urticaceae, Xanthoxylaceae, Zingiberaceae 116. Zygophyllaceae 118.

B. Arzneischatz des Tierreichs 120

II. Pharmaceutische Chemie 130

A. Allgemeiner Teil 130

Apparate 130

B. Spezieller Teil 155

a. **Metalloide und deren anorganische Verbindungen** 155

Wasserstoff u. Sauerstoff 155. Chlor, Brom, Jod, Fluor 157. Schwefel, Selen, Tellur 161. Stickstoff 167. Phosphor 168. Arsen 172. Wismut 174. Bor 175. Kohlenstoff 176. Silicium 177.

b. **Metalle und deren anorganische Verbindungen** 177

Natrium, Kalium, Caesium, Rubidium, Lithium, Ammonium 177. Calcium, Strontium, Baryum 182. Magnesium 185. Zink, Cadmium 186. Quecksilber 187. Aluminium 190. Eisen 191. Mangan 196. Silber 198. Kupfer 199.

c. **Organische Verbindungen** 201

1. Methanderivate 201

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen . 201

b. Einsäuerige Alkohole, Äther u. Substitute derselben 206

Seite
c. Drei- und mehrsäuerige Alkohole 210
d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone 212
e. Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_4$ etc. 221
f. Säureamide, Amidosäuren, Aminbasen 228
g. Ester höherer Fettsäuren (Fette, Wachsarten) . . 231
h. Cyanverbindungen 236
i. Harnsäure und Derivate derselben 241
k. Kohlensäurederivate 245
l. Kohlehydrate 248

2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette 254

I. Benzolderivate 254
a. Allgemeines über Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben 254
b. Phenole 257
c. Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen . . 266
d. Aminbasen 276

II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen 280

3. Heterocyklische Verbindungen 283
4. Ätherische Öle und Riechstoffe 286
5. Alkaloïde 318
6. Glykoside und Bitterstoffe 352
7. Farbstoffe 360
8. Eiweißstoffe, Leimsubstanzen und Fermente 361

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate . 382

IV. Galenische Präparate 395
Capsulae, Emplastra 395. Emulsiones 396. Extracta 397. Infusa, Olea, Pilulae 404. Sapones 405. Sirupi 408. Suppositoria 410. Tablettae, Tincturae 411. Unguenta, Vina 415. Verbandstoffe 416.

V. Medizinische Chemie 419

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel . . . 453
A. Allgemeiner Teil 453
B. Spezieller Teil 465
Milch 465. Butter 492. Käse 499. Eier 503. Fette und Öle 505. Fleisch und Fleischwaren 527. Nährpräparate 532. Konserven und Konservirungsmittel 540. Getreide, Mehl, Brot und Backwaren 547. Früchte und Fruchtsäfte 560. Zucker und Honig 569. Kakao und Schokolade 577. Kaffee und Tee 582. Gewürze 587. Bier 591. Wein 598. Spirituosen 617. Hefe 623. Essig 624. Wasser 626. Mineralwasser 643. Luft 644. Gebrauchsgegenstände 646.

VII. Toxikologische Chemie 657

Literatur 681
a. Zeitschriften 681
b. Einzelwerke 683

Autorenverzeichnis 691

Sachregister 703

I. Pharmakognosie.

A. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

I. Allgemeiner Teil.

Bisherige Ergebnisse und Aussichten der deutsch-afrikanischen Tropenkulturen; von P. Preuss[1].

Über den *Aschengehalt von Drogen* brachten W. Chattaway und C. G. Moor[2]) eine Zusammenstellung der Ergebnisse von Untersuchungen, welche sie selbst und andere Forscher ausgeführt haben.

Mehr *Pflanzenanalysen* auszuführen empfahl Isleib[3]), da die wirksamen Bestandteile von einer großen Reihe starkwirkender Pflanzen und Pflanzenteile nur wenig erforscht und deswegen noch sehr der Untersuchung bedürftig sind.

Über den Nachweis fetter Öle durch mikrochemische Verseifung; von C. Hartwich und W. Uhlmann[4]). Die Verff. erweiterten und modifizierten in mehreren Punkten die Mitteilungen, welche sie über diesen Gegenstand früher[5]) veröffentlichten.

Zur Kenntnis der Pflanzenschleime. A. Hilger hat sich in Gemeinschaft mit S. Rothenfusser und Thamm[6]) seit längerer Zeit mit Arbeiten über die chemische Charakteristik der Pflanzenschleime beschäftigt und veröffentlichte nunmehr die gewonnenen Resultate. Bei der Darstellung des Schleimkörpers des Leinsamens wurde der Samen mit kaltem Wasser 24 Stunden stehen gelassen und dann die Abscheidung des Schleims durch Eingießen in 96 %igen Alkohol erreicht. Der Rohschleim, welcher noch reich an Mineralbestandteilen, u. a. Ca, Mg, K, Fe, Phosphorsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure war, wurde einer gründlichen Reinigung mittels verdünnter Salzsäure unterzogen, welche wieder aus dem Schleim durch Alkohol und auch Äther vollkommen beseitigt

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 93. 2) Pharm. Journ. 1903, 455.
3) Pharm. Ztg. 1903, 772. 4) Arch. d. Pharm. 1903, 111.
5) Dies. Ber. 1902, 6. 6) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36. 3197; d. Pharm. Ztg. 1903, 922.

wurde. Es gelang auf diese Weise, einen Schleim herzustellen, welcher in Wasser vollkommen löslich war und sauer reagierte. Die wässerige Lösung war schwach rechtsdrehend. Mit KOH bildet der Schleim eine in Alkohol unlösliche Verbindung, die wässerige Schleimlösung gibt mit Fehlingscher Lösung, mit basischem und neutralem Bleiacetat beim Erwärmen, auch mit Mercuroverbindungen, Niederschläge; der gereinigte Schleim ist frei von Stärke und enthält nur 0,61 % Mineralbestandteile, sowie etwa 0,51 % Cellulose. Salpetersäure liefert mit dem Schleim Schleimsäure, sowie reichlich Furfurol. Der quantitativen Bestimmung der Pentosane und Galaktane im Schleim wurde größere Aufmerksamkeit zugewendet, ebenso wurden Verbrennungen des reinen Schleimes ausgeführt; die Resultate dieser Arbeiten berechtigen, für die Elementarzusammensetzung des Leinsamenschleims die Formel aufzustellen: $2(C_6H_{10}O_5).2(C_5H_8O_4)$. Die quantitativen Bestimmungen des Furfurols und der Schleimsäure ergaben, daß sich Pentosane und Hexosane das Gleichgewicht halten. Durch die Hydrolyse des Schleims mit 0,5—1 %iger Schwefelsäure entsteht nicht nur, wie seither angenommen wurde, Dextrose, sondern außerdem noch Galaktose, Arabinose und Xylose. Über die chemische Charakteristik des Salepschleims liegen bereits Arbeiten von Tollens und Gans vor, welche angeben, daß aus Salepschleim beim Erwärmen mit Säuren neben Dextrose Mannose bezw. Isomannitose entstehe. E. Fischer und Hirschberger haben die Bildung von Mannose bestätigt und gezeigt, daß die Isomannitose von Gans und Tollens δ-Mannose ist; Gans, Schab und Tollens beobachteten die Bildung von Zuckersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure und folgerten daraus die Gegenwart von Dextrosegruppen. Tollens gab ferner noch an, daß Salepschleim Mannan oder einen Körper enthält, der durch Hydrolyse in Mannose übergehe. A. Hilger stellte den reinen Schleim durch Extraktion der Orchideenknollen mit größeren Mengen kalten Wassers, Konzentrieren der filtrierten Lösung und Fällen mit Alkohol dar. Der getrocknete Schleim enthält etwa 0,5 % Mineralbestandteile, keine Stärke und etwa 1 % Cellulose; derselbe ist langsam in Wasser löslich, zeigt keine saure Reaktion und gibt mit Salzsäure Spuren von Furfurol. Die Hydrolyse des Schleims lieferte nur d-Mannose; es kann als mit Sicherheit erwiesen gelten, daß der Salepschleim ein Mannan, d. h. ein Polysaccharid der Mannose ist, das durch hydrolytische Spaltung glatt und quantitativ in Mannose übergeht. Aus der durch die Elementaranalyse ermittelten prozentischen Zusammensetzung ergibt sich eine Bruttoformel $C_6H_{10}O_5$; der Salepschleim darf daher als ein Polysaccharid der d-Mannose betrachtet werden, und zwar als ein Tetrasaccharid, da er bei der Hydrolyse quantitativ in d-Mannose übergeht. Bei der Oxydation des Salepschleims durch Wasserstoffsuperoxyd wurden beobachtet: Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure, kleine Mengen d-Mannose, ferner d-Mannozuckersäure und endlich d-Trioxyglutarsäure.

Über den Nachweis von Formaldehyd in den Pflanzen brachte

Gino Polacci [1]) einige vorläufige Mitteilungen. Er hat es sich zur Aufgabe gemacht, das von vielen Forschern bereits angenommene, aber noch nicht bewiesene Vorhandensein von Formaldehyd in den grünenden Pflanzen als Zwischenprodukt der Assimilation nachzuweisen und unterwirft zu diesem Zwecke grüne, längere Zeit belichtete Pflanzenteile nach vorhergegangener Zerkleinerung der Destillation. Im Destillat ist es ihm gelungen, Formaldehyd mit Sicherheit nachzuweisen. Er hat dabei als außerordentlich empfindliches Reagens auf Formaldehyd und dessen Polymere eine Lösung von Kodeïn in Schwefelsäure erkannt, die mit den geringsten Spuren von Formaldehyd eine violette Farbe annimmt, während andere Aldehyde (Acetaldehyd, Propylaldehyd u. s. w.) dies nicht tun. Da die Reaktion besonders schön bei Anwesenheit von polymerisiertem Formaldehyd eintritt, so läßt Autor das obenerwähnte Destillat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wodurch das darin enthaltene Formaldehyd in Paraformaldehyd übergeführt wird, das als weißlicher Rückstand hinterbleibt, und die Reaktion mit Kodeïn sehr schön gibt. Ein mit einer Formaldehydlösung angestellter Gegenversuch gab dieselben Resultate, wie der Versuch mit Chrysanthemum-, Malven-, Ahorn-, Linden-, Kastanien-Blättern. Außer der Kodeïnreaktion hat Polacci noch folgende ausgeführt: 1. Vermischen des erwähnten Destillats mit Anilinwasser; es entsteht ein deutlicher weißer Niederschlag. Auch diese Reaktion bezeichnet der Autor als sehr empfindlich für Formaldehyd. 2. Ein noch an der Mutterpflanze befindlicher, dem Sonnenlichte ausgesetzter grüner Zweig wird in eine wässerige, durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung getaucht. Der Zweig nimmt allmählich eine rötlich violette Farbe an, während die Flüssigkeit farblos bleibt. Nimmt man statt lebender Zweige abgestorbene, so tritt eine Färbung derselben nicht ein. 3. Ammoniakalische Silberlösung wird durch das Destillat reduziert. 4. Mit Nesslerschem Reagens getränktes Papier wird vom Destillat geschwärzt, in derselben Weise, wie dies durch Formaldehyd geschieht. 5. Mit einigen Tropfen Methyl-Phenylhydrazin versetzt entsteht ein schwerer, weißer Niederschlag, der ebenfalls charakteristisch für Formaldehyd ist. Verfasser schließt aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen, daß in den grünen Teilen der Pflanzen Formaldehyd vorhanden ist, das befähigt ist, sich in eine sechsfache polymere Verbindung umzuwandeln, und dieser, der Glukose isomere Körper erzeugt dann weiterhin Stärke.

Die Oxalsäurebildung in grünen Pflanzen hat Wilhelm Benecke [2]) von neuem der Untersuchung unterworfen. Es gelingt den Mais mit oder ohne Oxalat zu züchten, je nachdem man durch geeignete Wahl der Nährsalzlösung bewirkt, daß Basen zur Bindung von Oxalsäure disponibel werden oder nicht. Das erstere ist der Fall bei Verwendung von Ammoniumsalzen, z. B. Ammoniumsulfat, als Stickstoffquelle. Andere Pflanzen (Oplismenus, Fa-

1) Giornale di Chim. Farmac. etc.; d. Pharm. Centralh. 1903, 62.
2) Botan. Ztg. 1903, 79.

gopyrum, Tradescantia) konnten wegen der oxalatfällenden und speichernden Wirkung, welche Kalksalzzufuhr in ihren Zellen ausübt, zwar nicht frei von Calciumoxalat gezüchtet werden, aber es zeigt sich auch bei diesen eine weitgehende Abhängigkeit des Gehaltes an diesem Stoff von der Zusammensetzung der Nährsalzlösung: Zufuhr von Nitrat befördert, von Ammoniumsalz verringert die Produktion von Calciumoxalat. Der Raphidengehalt ist unabhängig von äußeren Einflüssen; derselbe konnte bis jetzt bloß durch veränderte Kalkzufuhr beeinflußt werden. Bei Algen gelang eine ähnliche Beeinflussung nicht. Irgendwelche Anhaltspunkte dafür, daß Calciumoxalatkristalle bei Kalkmangel wieder aufgelöst werden, konnten — von einem zweifelhaften Falle abgesehen — bei keiner Versuchspflanze gewonnen werden. Es ist noch unentschieden, ob der Kalk in den Aufbau von Organen höherer Pflanzen eintritt, oder ob er nur bei bestimmten Stoffwechselprozessen mitwirkt.

In einer Anmerkung zu vorstehender Arbeit berichtete Verf. über *die Rolle des Calciumoxalats in der Ernährung von Pflanzen*, worüber Amar[1]) Mitteilungen gemacht hat. Derselbe bringt weitere Belege für die Möglichkeit, Pflanzen, die am natürlichen Standorte reich an Kristallen von Calciumoxalat sind, durch Kultur in kalkfreien Nährlösungen ohne diese Kristalle zu züchten. Er konnte z. B. Keimlinge verschiedener Nelkengewächse vollkommen kristallfrei bis zur Ausbildung des vierten bis fünften Blattpaares kultivieren. Wurden Keimlinge derselben Pflanzen dem Freilande entnommen und eine Zeitlang in kalkfreien Lösungen weiter gezüchtet, so zeigte sich bei Beendigung des Versuches, daß die bereits im Freien erwachsenen Blätter große Mengen von Kristallen, die erst während des Versuches entwickelten hingegen keine Kristalle führten. Eine durch Kalkmangel bewirkte Wiederauflösung von Calciumoxalatkristallen ließ sich also nicht beobachten.

Neuere Arbeiten über den Eiweiß-Aufbau in den Pflanzen; von Th. Bokorny[2]).

Rohrzucker in Pflanzen hat E. Bourquelot[3]) mit Hilfe von Invertin nachgewiesen, und zwar in den Wurzeln, Samen und dem Fruchtfleische verschiedener Pflanzen. Er hält den Rohrzucker auf Grund seiner Versuche für eine der verbreitetsten Verbindungen in den Phanerogamen, verbreiteter als die Glukose, und zwar dient derselbe teils als Reservenährstoff, teils als direktes Nahrungsmittel, welches sich im Kreislauf befindet. Andernteils findet er sich auch nur als Begleitstoff bei den anderen Reservesubstanzen.

Als neue *Zuckerpflanzen* werden im Pharm. Journ.[4]) beschrieben: *Eupatorium rebaudianum, Thaumatococcus Daniellii* Benth., *Sideroxylon dulcificum* A. DC.

Über die Gegenwart von Zucker in Ölsamen und dessen Rolle

---

1) Compt. rend. 1903, 136. 901. 2) Pharm. Centralh. 1903, 521 u. 543. 3) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVIII, Nr. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 842. 4) Pharm. Journ. 1902, 233.

bei der Bildung der Öle; von C. Vallée[1]). Mit Hilfe der Bourquelotschen Invertinmethode wurde in Ölsamen der Zuckergehalt wie folgt ermittelt:

Bezeichnung der Samen	Saccharose %	Reduzierende Zucker %
Süße Mandeln	2,97	0,09
Bittere Mandeln	2,94	0,12
Rizinus	1,06	0,12
Kürbis	1,37	0,12
Pistazien	3,26	0,20
Sesam	0,64	0,14
Kokkelskörner	0,61	1,05

Besondere Untersuchungen an Mandeln in verschiedenen Reifestadien zeigen im Perikarp verhältnismäßig konstante Mengen reduzierender Zucker und Saccharose, während in der Mandel selbst jene in dem Maße abnehmen, wie Saccharose oder Fett auftritt. Die Saccharose vermehrt sich bis zum Auftreten des Öles, vermindert sich dann allmählich, um schließlich zuzunehmen, wenn die Ölbildung nachläßt. Es scheint also sicher, daß das Auftreten der Zucker mit dem des Öles in Beziehung steht, aber es läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen, welche Zuckerart die unmittelbare Vorstufe bildet. Die diesbezüglichen Angaben von Hartwich und Ullmann hält Verf. für verfrüht.

Th. Peckolt[2]) setzte seine Mitteilungen über *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens* weiter fort. Aus der Familie der *Myrtaceae* sind in der Flora Brasiliens 39 Gattungen mit 1204 Arten vorhanden. Sehr wenige sind offizinell, die Mehrzahl Volksheilmittel. Sie sind vielfach reich an Gerbstoff in Blättern, Rinde und Fruchtschale, an ätherischem Öl in Blüten und Blättern. Mehrere enthalten amorphen Bitterstoff, wenige ein kristallinisches Alkaloïd. Die länglich-lanzettlichen Blätter von *Gomidesia Chamissoana* Bg., Sumpf-Mango, einem im Küstengebiete des Staates Rio de Janeiro vorkommenden Strauche mit weißen, seidenglänzenden, wohlriechenden Blüten und kugeligen, gelben Beeren, dienen als mildes Adstringens. In gleicher Weise finden die Blätter von *G. Casarettiana* Bg., Schlundverstopfer, in den Staaten Minas, St. Paulo, Anwendung. Der Fruchtsaft dient als Pinselung bei Aphthen. *Rubachia glomerata* Bg., wilde Cambuca, ein Baum von 6—9 m Höhe in den Staaten Espirito Santo, Minas, Rio de Janeiro, liefert in seinen länglichrunden, rotbräunlichen Beeren von der Größe eines Apfels ein beliebtes Waldobst. Eine reife Frucht wog 73 g. Die kleinen, weißen getrockneten Blüten von *Calyptranthes aromatica* St. Hil., einem 3 m hohen Strauche mit großen, länglich-elliptischen Blättern besitzen den Geruch und Geschmack der Gewürznelken und dienen dem Volke zu deren Ersatz. Auch die getrockneten Beeren finden als Gewürz Anwendung. In ähnlicher Weise finden die Beeren von *C. variabilis* Bg. und die Samen von *C. tuberculata* Bg. Anwendung. *Aulomyrcia ramulosa* Bg., kleines Besenkraut, in den Staaten St. Paulo, Rio de Janeiro, findet vielfache Anwendung als Heilmittel. Das Dekokt der Blätter dieses immergrünen schönen Bäumchens dient als Getränk bei Diarrhöe und als mildes Adstringens zum Gurgeln etc. Das getrocknete Blätterpulver wird als Streupulver bei wunden Nabeln der Neugeborenen benutzt. Das Dekokt der Wurzelrinde wird als Heilmittel

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 17. 272; d. Biochem. Centralbl. 1903. 2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 21, 128, 339.

gegen Wechselfieber angewandt. Die gewürzhaft, pfefferartig schmeckenden Samen dienen dem Volke als Tonikum, Karminativum etc. Sie enthalten u. a. einen Bitterstoff. — Aus den Blättern wurde ein kristallinischer Körper isoliert, der die Reaktionen der Gallussäure zeigte. Der Verfasser empfiehlt die Blätter zu therapeutischen Versuchen. Das Dekokt der Blätter von *Aulomyrcia rubella* Bg., kleine Pitanga, im Steppengebiete des Staates Goyaz, ist ein Volksmittel gegen Diarrhöe; die Rinde wirkt adstringierend; die gestoßenen Samen dieses Strauches sollen, mit Pombinhatee (von *Phyllanthus Niuri*) genommen, Harnsteine lösen. — Die länglich-ovalen, aromatischen Blätter von *A. Laroutiana* Bg. dienen dem Volke als Würze zu Fleischspeisen, ferner als magenstärkender Tee und zu stärkenden Bädern der Kinder. — Die Blüten von *A. Leukodendron* Bg. werden als Antidot bei Schlangenbiß angewandt. Die gewürzhaft bitter schmeckenden Samen sowie die styptisch bitter schmeckende Rinde von *Eugeniopsis cannaefolia* Bg. (*Martierea cannifolia* Camp.), einem baumartigen Strauche im Küstengebiete des Staates Rio de Janeiro, sind beim Volke als Heilmittel bei Wechselfieber beliebt. Die Wurzel dient als Diuretikum. *Myrcia bracteata* DC., haarige Myrte, im Staate Amazonas, liefert in den Blättern ein energisches Adstringens. Die Blüten von *Myrcia elongata* Bg. enthalten ein nicht unangenehm riechendes ätherisches Öl von 0,814 spez. Gew. bei 23° C. Die pfefferartig aromatisch schmeckenden Beeren dieses Bäumchens dienen als Stimulans. Die Blätter von *M. tingens* Bg. wirken mild adstringierend, das Rindendekokt wird zum Waschen unreiner Wunden sowie zum Färben baumwollener Zeuge benutzt, die Samen finden als Gewürz Verwendung. — Das Dekokt der Rinde von *M. anceps* var. *brevipes* Bg. ist ein Volksmittel bei Durchfall. *Eugenia apiocarpa* Bg., weiße Batinga, ein Bäumchen im Staate Rio de Janeiro, trägt verkehrt-eiförmige, 2 cm lange, dunkelpurpurrote Beeren von stark styptischem Geschmack, die getrocknet vom Volke als energisch wirkendes Adstringens benutzt werden. Die gleiche Anwendung finden die Blätter von *E. ovalifolia* Camb. und *E. adstringens* Camb. Die getrockneten Früchte der letzteren werden in Form des Dekokts bei Hämorrhagien angewandt. Das Dekokt der zimtfarbenen Rinde der Stämmchen von *E. rigida* DC. dient zur Injektion bei Gonorrhöe und Leukorrhöe. — Das Blätterdekokt von *E. obovata* Bg. verwendet man als Adstringens zum Gurgeln, das Rindenpulver schnupft man bei Migräne. — Die kleinen, glänzenden Blätter von *E. Candolleana* DC. werden gestoßen als Wundpulver benutzt. — Die Stammrinde von *E. racemosa* DC. wird im Dekokt bei habitueller Verstopfung, die Wurzelrinde als Diuretikum benutzt. Die trockenen Samenkerne halten die Kautschuk- und Sarsaparillesammler für ein Heilmittel gegen Wechselfieber. — Die Samen von *E. velutina* Bg. sind ein Hausmittel gegen Dysenterie. Die Blätter von *Phyllocalix edulis* Bg., einem Strauche mit weißen Blüten und länglichen gelben Beeren, werden mit Essig zusammengerieben bei Kontusionen benutzt. Die Früchte und Samen von *Ph. tomentosus* Bg. hat der Verf. eingehender untersucht. Die frischen, runden Samen sind geruchlos, von gewürzhaft bitterem, scharf styptischem, ekelerregendem Geschmack. Er fand in denselben einen kristallinischen, organischen Körper (0,25 %), der aber keine Alkaloïdreaktionen gab; außerdem eine kristallinische, organische Säure (0,05 %), ferner Gerbsäure, fettes Öl, Harzsäuren. In den Blättern war zu 0,51 % ein amorpher Bitterstoff enthalten. Eine Tinktur der Samen, mit Zuckerbranntwein bereitet, ist ein Volksheilmittel bei Wechselfieber; das Dekokt der Blätter dient als adstringierendes Gurgelwasser. *Stenocalix Michelii* Bg., ein Bäumchen mit schlankem, armdickem Stamm, glatter, hellbräunlicher Rinde, offener, wenig belaubter Krone und ovalen, glänzend dunkelgrünen, unterseits hellgrünen Blättern, weißen Blüten und roten rundlichen Beeren, wächst in allen tropischen Staaten und wird in allen Gärten der Tropenzone kultiviert. Der Saft der Früchte wird arzneilich als Refrigerans benutzt. Lopes empfiehlt ihn als wirksames Calmans bei Blutkongestionen und gichtisch-rheumatischen Leiden. Die Früchte enthalten u. a. Zitronen-

säure (0,613 % im Fruchtfleisch). Aus den frischen Samen wurden 0,03 % ätherisches Öl gewonnen. Dasselbe besitzt einen aromatischen, pfefferähnlichen Geruch und scharf gewürzhaft beißenden Geschmack. Aus dem alkoholischen Extrakt der Samen wurde u. a. ein kristallinischer, nicht näher definierter Körper isoliert. Das ätherische Öl der Blätter hat das spez. Gew. 0,963 bei 15°, ist hellgelb, riecht angenehm aromatisch, schmeckt scharf brennend gewürzhaft. Die Blätter enthalten den gleichen kristallinischen Körper wie die Samen (Pitangin?). Auch die Rinde, welche wie die Blätter bei Wechselfieber wie auch als Tonikum und Excitans Anwendung findet, wurde chemisch untersucht. Die Wurzelrinde ist dünn, papierartig, mit dunkelbrauner Epidermis und hellbrauner Bastschicht, von schwach aromatischem Geruch und gewürzhaft bitterem Geschmack. Sie liefert die größte Ausbeute an Pitangin. — Auch *Stenocalix brasiliensis* Bg. wurde in seinen Teilen eingehender untersucht. *Myrciaria micrantha* Bg., „unangenehmriechende Maria" benannt, ein kleiner Strauch, liefert stark nach Negerschweiß riechende Blätter, die zu Bädern gegen rheumatische Beschwerden dienen. — Die Beerenschale von *M. Jaboticaba* Bg., einem 8—10 m hoch werdenden Baume, schmeckt stark styptisch und wird im Dekokt als Klysma gegen Dysenterie angewandt. Das Rindendekokt benutzt man zum Gurgeln gegen chronische Angina, das Dekokt des Bastes (8 g auf 300 g Kolatur), kelchglasweise genommen, bei Asthma, die Blätter als mildes Adstringens. — Aus den Samen bezw. Blättern der *M. cauliflora* Bg., deren Beerenschale, Samen und Blätter wie die der *M. Jaboticaba* arzneilich benutzt werden, wurden u. a. ein amorpher, weißgelblicher Bitterstoff und pitanginähnliche (s. o.) Kristalle isoliert. Ätherisches Öl wurde weder aus den Samen noch aus den Blättern gewonnen. *Myrciaria plicata custata* Bg., ein schöner immergrüner, bis 8 m hoher Baum mit prachtvoller runder Krone liefert von allen Myrtaceen die wohlschmeckendsten Früchte. Die Samen enthalten einen in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, Chloroform, Alkohol und Äther leicht löslichen, amorphen Bitterstoff. Silva verordnete das Fluidextrakt bei chronischer Diarrhöe und als Tonikum in Dosen von 0,1—0,3 g. Das Dekokt der Beerenschale wird vom Volke ebenfalls gegen Diarrhöe benutzt. Die Samen und Früchte von *Jambosa vulgaris* DC., einem in allen Gärten der Tropenstaaten zu findenden Baume, hat der Verfasser eingehender untersucht. Die Samen enthalten u. a. einen glyzyrrhizinartigen Körper sowie ein fettes Öl vom spez. Gew. 0,9178 bei 27°. Die Samen von *J. domestica* Rumph. (nach Engler und Prantl *J. malacensis* DC.) werden in der Homöopathie angewandt. *Psidium riparium* Mart. liefert im Absud der Blätter ein beliebtes Volksmittel gegen Diarrhöe, Stamm- und Wurzelrinde dienen als Adstringens. *P. densicomum* Mart. findet die gleiche Anwendung. *Psidium Guayavi* Raddi, dessen Heimat Südamerika, ist ebenso häufig in allen tropischen Teilen Amerikas. Es wurde von W. Lenz[1]) früher beschrieben; auch liegen Untersuchungen von M. Khouri, Bertherand, Fleury und Maisch, sowie von Goddefroy über diesen Baum vor. Ein Tee der Blattknospen ist ein allgemein benutztes wirksames Volksmittel bei Diarrhöe. Das Fluidextrakt der frischen Blattknospen wird bei Durchfall, Magen und Darmkatarrh sowie bei Albuminurie — alle zwei Stunden 20—30 Tropfen verordnet. Das Infusum dient zur Waschung chronischer Wunden und zu Bädern bei Rheumatismus. Die Rinde wird als Adstringens benutzt. Von Bertherand in Algier wurde das Harz (Guafin) als Spezifikum gegen Wechselfieber empfohlen in Fällen, wo sich Chinin als unwirksam erwies. Die abgeschabte Rinde soll in Indien zur Verfälschung des Zeylon-Zimts verwendet werden. Die Wurzelrinde soll ebenfalls ein energisches Adstringens sein. In den Blättern von *Psidium araca* Raddi ist ein kristallisierendes Glykosid (Arassin) enthalten. Der Tee der Blätter ist ein Volksheilmittel bei Diarrhöe. Die Wurzel wurde von E. Merck 1894 als Heilmittel eingeführt, sie soll als ein von allen

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1899, 125.

Nebenwirkungen freies Mittel gegen Menorrhagien dienen. Das wirksame Prinzip soll in den knollenartig verdickten Teilen der Wurzel enthalten sein, dieselben bilden ein pathologisches, durch Einwirkung von Parasiten entstandenes Produkt. Hierzu äußerte sich der Verf. wie folgt: „Ich habe in dem halben Jahrhundert meiner Beschäftigung mit brasilianischen Pflanzen nie erfahren, daß die Wurzel zu diesem Zwecke benutzt wird, und nach Ausgrabung vieler Arassasträucher und anderer Myrtaceenarten keine derartige Verdickung gesehen, wohl aber solche bei Anacardiaceen und vielfach bei Papilionaceen und Mimosaceen gefunden. Die Wurzel stammt von Montevideo, wo diese Pflanze nicht heimisch ist; der 33° südl. B. ist der Kultur nicht günstig.“ Wartenberg[1]) hat über diese Pflanze ausführlich berichtet. Das Infusum der Blätter von *Psidium variabile* Bg. ist ein Volksmittel bei Krämpfen der Kinder. Das Dekokt der Wurzelrinde dient als Getränk bei Menstrualkolik. „Sollte diese in Montevideo vorkommende Arassá die knollenartigen Auswüchse der Wurzel liefern?“ Die aromatischen Blätter von *Myrtus rubra* Piso werden innerlich als Tonikum und zu Bädern benutzt. Das Infusum der Blätter von *M. mucronata* Camp. var. *opoca* Bg. ist ein Volksmittel bei Diarrhöe, Blasenkatarrh und Leukorrhöe und dient als Wundwaschmittel. Die Blätter von *Pseudocaryophyllus sericeus* Bg. (nach Engler und Prantl *Myrtus Pseudocaryophyllus* Gomez), einem bis 10 m hohen, immergrünen Baume, enthalten ein dem Oleum Caryophyllorum ähnliches ätherisches Öl von scharf brennend gewürzhaftem Geschmack mit dem spez. Gew. 0,9487 bei 16°. Sie enthalten u. a. auch einen amorphen Bitterstoff, ferner eine angenehm gewürzhaft schmeckende, in Alkohol und Wasser lösliche amorphe Substanz, aromatische Harzsäure und eisengrünende Gerbsäure. Arzneilich werden die Blätter vom Volke als Karminativum, Tonikum, zu stärkenden Bädern etc. benutzt. Eine Tinktur, mit Wasser vermischt, gilt bei den Frauen als Schönheitsmittel. Den Waldbewohnern dienen die Blätter als Ersatz des chinesischen Tees. Die getrockneten unreifen Beeren finden als Gewürz Verwendung. Blätter und Wurzelrinde von *Blepharocalix amarus* Bg. und *Bl. depauperatus Bg.* sind beim Volke beliebte Magenmittel, die gepulverten Beeren der letzteren Art finden bei Diarrhöe und als Wurmmittel Verwendung. Aus den frischen Blättern von *Campomanesia reticulata* Bg. wurde eine geringe Menge eines angenehm myrtenartig riechenden ätherischen Öles gewonnen. Sie dienen innerlich als Adstringens und zu Bädern. *Britoa triflora* Bg., ein bis 8 m hoher Baum, trägt rotbräunliche Beerenfrüchte von der Größe einer Kirsche, die getrocknet und gestoßen ein Volksmittel bei Gonorrhöe sein sollen. Das Infusum der Blätter dient als Umschlag bei Migräne und zu Bädern bei Oedema. Die Blätter von *Myrrhinum atropurpureum* Schott wirken adstringierend.

Aus der Familie der *Caricaceae* sind bis jetzt nur 6 Arten bekannt, die sämtlich als Hausmittel benutzt werden. Der ausgepreßte Saft der unreifen Früchte von *Carica quercifolia* Solms wird den Kindern teelöffelweise als Wurmmittel gegeben. Die Samen und Blätter werden wie diejenigen von Carica Papaya verwendet. *Carica Papaya* L. gehört nach v. Martius zu den mythischen Pflanzen, von denen noch keine wild wachsend gefunden worden sind, deren Heimat aber unstreitig die Tropen Südamerikas bilden; von den Indianern wurde die Pflanze schon vor der Entdeckung Amerikas kultiviert. Der Verf. weist auf eine Reihe von Arbeiten hin, die über Papayotin oder Papain erschienen sind, und ergänzt dieselben nach seinen Erfahrungen. Das Harz der Samen wirkt als Anthelmintikum. *Jacaratia dodecaphylla* A. DC., ein bis 20 m hoher Baum, hat wie Carica kohlstrunkähnliche, nicht sukkulente Stämme. Die Äste sind dicht mit scharfspitzigen, 2 cm langen Dornen besetzt. Der Baum liefert nur Milchsaft in der unreifen und reifen Frucht; aus dem Stamme hat der Verf. nie Milchsaft erhalten. Seine Untersuchungen gehen auf 40—50 Jahre zurück. U. a. hat

1) Inaug.-Dissert., Erlangen 1895.

er aus dem Fruchtfleische einen kristallinischen Körper, Jaracatin, isolieren können. Der Milchsaft der unreifen Frucht ist reichlicher als bei Carica Papaya, beim Volke ist er ein spezifisches Heilmittel gegen die vielfach vorkommende Wurmkrankheit (Anchylostomiasis). Er wurde schon jahrhundertelang benutzt, ehe die Ursache der Krankheit bekannt war. Da oft der Milchsaft nicht in hinreichender Menge zu erlangen ist, wurde zu gleichem Zwecke bei den Sklaven, welche von dieser Krankheit am häufigsten befallen werden, der aus dem Stamme von *Urostigma Doliarum* Miq. sehr reichlich ausfließende Milchsaft benutzt. Von der Jacaratiamilch wird während 6 Tage jeden Tag ein Kelchglas voll genommen, dann während 20 Tage nur Fleischnahrung und ein Glas Portwein. Ein viel beschäftigter Arzt teilte dem Verf. in den Jahren 1848—1851 mit, daß er die Kur stets mit dem besten Erfolge angewandt habe. — Bei Wassersucht werden Pillen des Milchsaftes (mit Mandiokamehl) verordnet. — Martius Costa erklärte den Milchsaft als energisch wirkendes Anthelmintikum, namentlich bei Anchylostomiasis. Der Verf. hat sehr günstige Resultate mit einem Gemisch aus dem Milchsaft von Jacaratia und Extract. Cinae aether. erzielt. — Die unreife Frucht wird, nachdem der Milchsaft gesammelt, mit Mandiokamehl zur Masse gestoßen, als Umschlag bei Abszessen, Furunkeln etc. verwendet. Bei Zahnfleischgeschwulsten werden erwärmte Scheiben der reifen entschälten Frucht aufgelegt. Der Milchsaft von *Jacaratia digitata* Pöpp. et Endl. soll toxisch wirken. Wie J. dodecaphylla wird *J. heptaphylla A. DC.* verwendet; das Volk weiß beide Arten nicht von einander zu unterscheiden.

Über eine neue Guttapercha von Neu-Guinea; von R. Schlechter[1]). Von allen Arten der bisher bekannten Guttaperchabäume steht bisher infolge der Güte des Produktes das Palaquium Gutta an der Spitze. In Buitenzorg und in Borneo hat Verf. Gelegenheit gehabt, Palaquium borneense und Palaquium oblongifolium kennen zu lernen, deren Produkt stets als gleichwertig angesehen wird. Verf. hat sich durch genaues Studium des Materials davon überzeugen können, daß beide Arten nicht von Palaquium Gutta zu trennen seien. Es finden sich an den Blättern, besonders in der Form der typischen Exemplare, kleine Abweichungen, die sich aber von Baum zu Baum wiederholen und die von Burck als Unterscheidungsmerkmale angegebenen Charaktere hinfällig machen. Das Produkt dieser Bäume, die Verf. alle unter dem Namen Palaquium Gutta zusammenfaßt, ist die rote Gutta, die »Geta merah« der Malaien. Die Farbe dieser Gutta wird wohl bedingt durch den roten Farbstoff, der sich in der Rinde findet. Diese rote Färbung wird an dem auf den Markt gebrachten Material noch dadurch intensiver, daß die Eingeborenen geraspelte Rindenteile mit der Milch mischen. Als zweitbeste Art gilt Payena Leerii, die eine weiße Gutta, die »Getah puteh«, liefert. Auch ihr Produkt ist gut und wird als beste Mittelgutta taxiert. Der Baum liefert jedoch nur wenig Milch und ist auch schon so selten, daß reine Getah puteh fast nie auf den Markt kommt. Die Gutta des Palaquium Treubii ist nach den Untersuchungen van Romburghs weniger gut, ebenso die der anderen Palaquium- und Payena-Arten. Verf. hat in Neu-Guinea eine neue Palaquiumart entdeckt, die ein Produkt liefert, daß nach wiederholten Prüfungen als brauchbar bezeichnet wird. Zu Ehren des um die Entwickelung unserer Kolonien hochverdienten Vorsitzenden

1) Tropenpfl. 1903, 467.

des Kolonial-wirtschaftlichen Komitees, Supf, hat Verf. die neue Art *Palaquium Supfianum* genannt. Die Pflanze scheint unter allen bekannten Arten sich am meisten dem Palaquium Gutta zu nähern, ist aber durch den robusteren Wuchs, größere Blätter und Blüten, sowie die einzelnen Teile derselben, leicht von dieser zu unterscheiden.

Über das Alban der Guttapercha; von A. Tschirch[1]). Aus alter Guttapercha stellte Verf. *Sphaeritalban* ($C_{15}H_{22}O$ oder $C_{30}H_{44}O_2$, Smp. 152°), *Kristallalban* ($C_{19}H_{26}O$, $C_{20}H_{26}O$ oder $C_{60}H_{80}O_3$, Smp. 227,5—228°), sowie *Albanan* (Smp. 60—61°) dar. Aus 180 g alter Guttapercha erhielt Verf. ca. 15 g Kristallalban, 30 g Sphaeritalban und 0,1 g Albanan. Aus Handelsguttapercha erhielt Tschirch Sphaeritalban, Isosphaerilalban (Smp. 142°) und Albanan, jedoch kein Kristallalban. In der durch langes Liegen stark veränderten Guttapercha ist weniger Albanan enthalten und das Isosphaeritalban ist durch Kristallalban ersetzt. Die Summe der Körper der Albangruppe ist bei der veränderten Guttapercha größer als bei der Handelsguttapercha. Für die Albane stellte Tschirch Konstitutionsformeln auf und brachte in einer Tabelle die Reaktionen der von ihm dargestellten sowie der von Oesterle und Ramsay erhaltenen Albane. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Cinchona und Kickxia in den deutschen Kolonien. In Amani, Deutsch-Ostafrika, ist eine biologisch-landwirtschaftliche Versuchsstation gegründet worden, die bereits die ersten Erfolge zu verzeichnen hat. Es wurde daselbst festgestellt, daß sich das Bergland von Usambara hervorragend für die Kultur der Cinchonen eignet, und sind bereits von Amani aus an verschiedene Pflanzungen der dortigen Gegend junge Cinchonen verteilt worden, die überall gutes Fortkommen zeigen. Von nicht geringerer Wichtigkeit ist die von dem früheren Direktor des Kameruner botanischen Gartens, Preuß, in die Wege geleitete Kultur von *Kickxia elastica.* Der Kautschuksaft dieser Pflanze steht dem der berühmten südamerikanischen Arten an Ergiebigkeit und Güte nicht nach. Es sind im Bezirk Viktoria bereits 200000 Bäume angepflanzt. Neue Entdeckungen großer Bestände dieses so wertvollen Baumes im Urwald bei Malende (Kamerun) veranlaßten die Meanja-Pflanzungsgesellschaft, ihr Kapital um 1 Million Mark zu erhöhen und mit der deutschen Gummiindustrie direkt wegen finanzieller Beteiligung in Unterhandlung zu treten[2]).

Zur Kenntnis und Prüfung der Kautschukarten; von C. Harries[3]). Das aus gereinigtem Parakautschuk leicht erhältliche, gelbe »Nitrosit c«, $C_{20}H_{30}O_{14}N_6$, läßt sich, wie der Verf. zeigt, auch aus den geringeren Kautschuksorten, z. B. dem Mohorrokautschuk aus Mozambique und dem mexikanischen Guayrulekautschuk darstellen.

---

1) Arch. d. Pharm. 1903, 481.
2) Deutsche Kolonialztg. 1903, 293; d. Pharm. Centralh. 1903, 549.
3) Chem. Centralbl. 1903, II, 201; vergleiche dies. Ber. 1902, 19.

Die aus den Bäumen quellende Kautschukmilch (Latex) scheint ebenfalls bereits einen Kohlenwasserstoff zu enthalten, welcher das »Nitrosit c« liefert. Zu den Versuchen des Verfs. diente ein Latex aus Landolphia Hendelotii (Westafrika), welcher durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak vor dem Koagulieren bewahrt war. Da dieses Reagens nach C. O. Weber jedoch die Kautschukmilch verändert, so darf es noch nicht als erwiesen gelten, daß in dem Rohmaterial bereits der fertig gebildete Kautschukkohlenwasserstoff vorhanden ist. Auch die kautschukähnlichen Kohlenwasserstoffe Guttapercha und Balata ließen sich in das »Nitrosit c« überführen; die Ausbeute war hier jedoch geringer als bei den wahren Kautschukarten. Dies kann entweder daran liegen, daß diese Kohlenwasserstoffe sich zu rasch durch Aufnahme von Luftsauerstoff verändern, oder aber daran, daß die Guttapercha ein kleineres Molekül als der Kautschuk besitzt und von der salpetrigen Säure gleich bis zu C_{15} oder C_{10} abgebaut wird. Die Erfahrung, daß die Verbindung $C_{20}H_{30}O_{14}N_6$ meist quantitativ entsteht, hat sich zur Analyse der Kautschukwaren in folgender Weise verwerten lassen: 4,15 g einer Kautschukmischung, welche mit Schwefel, Zinnober und Zinksulfid versetzt, aber noch nicht vulkanisiert war, blieben mehrere Tage mit 150 ccm trocknem Benzol stehen; hierauf wurde die aufgequollene Masse wiederholt mit über P_2O_5 getrocknetem N_2O_3 gesättigt. Die Kautschukmasse war dann zu einem hellroten Pulver zerfallen, während der Schwefel in Benzol gelöst blieb. Das Unlösliche wurde auf gewogenem Filter mit Benzol ausgewaschen; nach dem Trocknen im Vakuum wog es 6,25 g. Durch Aceton ließen sich ihm 2,46 g Nitrosit c entsprechend 27,90 % Kautschuk entziehen. Der Zinnober (24,23 %) war unverändert geblieben, das Zinksulfid (41,60 %) dagegen zu Sulfat oxydiert.

Die Ursache der Verschiedenheit der Kautschukprodukte ist nach dem neuesten Bericht von E. Ule[1]) über dessen Expedition nach den Kautschukgebieten des Amazonenstromes in folgenden Umständen zu suchen. Erstens spielt natürlich der Standort, von welchem der Gummi herrührt, eine Rolle, besonders wenn daselbst z. B. Hevea brasiliensis gänzlich fehlt. Zweitens hängt die Beschaffenheit des Gummis sehr viel von der Mischung der verschiedenen Milcharten ab. So wird z. B. die Milch von *Seringeirana, Sapium,* kaum allein gesammelt, sondern mit der anderer Hevea-Arten, auch *Hevea Spruceana,* in ein Gefäß zu der echten *Hevea brasiliensis* geschüttet und mit zu einem Ballen geräuchert. In der neueren Zeit zieht man die erwähnten anderen Bäume in den schon ziemlich abgeernteten Kautschukdistrikten immer mehr zur Fabrikation heran, oft zum Nachteile der Güte des Produktes. Drittens kommt auch viel auf das Verfahren bei der Bereitung des Gummis an, ob die Milch vor dem Räuchern erwärmt wird oder nicht, ob Palmennüsse oder mehr oder weniger geeignetes Holz zum Räuchern benutzt werden und ob der Seringeiro viel Sorgfalt anwendet.

1) Notizbl. d. Berl. Bot. Gart. 1903, Nr. 30; d. Pharm. Ztg. 1903, 373.

Es ist unter diesen Umständen nie genau nachzuweisen, von welcher Gegend der Gummi kommt und inwieweit er gemischt ist. Allerdings ist der Gummi von der Itaubeira, der nichts von der Hevea brasiliensis enthält, an der außen schwarzen, innen gelben Farbe und an der schwächeren Elastizität zu unterscheiden. Ferner sollen die Flüsse, welche schwarzes Wasser haben, also der Rio Negro, der Japura, ein etwas verschiedenes, weniger gutes Produkt liefern. Möglicherweise rührt dieser Gummi von anderen Hevea-Arten her.

Zur Prüfung von Kautschuk bemerkten die Helfenberger Annalen, daß sich die Salpeterschmelze mehrfach nicht völlig in Wasser löste. Als Grund hierfür wird angegeben, daß die dünnen Kautschukplatten, um ein Zusammenkleben zu verhüten, vor der Verarbeitung mit Speckstein eingerieben werden, welcher sich hinterher nicht mehr völlig entfernen läßt. Auch kommen diese Platten mit Seife eingerieben (um das Zusammenkleben zu vermeiden) in den Handel[1]).

Zur Beurteilung von Kautschuk und Kautschukabfällen, wie sie in der pharmazeutischen Industrie eventuell auch einmal zur Verarbeitung kommen können, haben Grimshaw, Tong und Barnes[2]) eine bequeme Methode ausgearbeitet. Bisher hat man sich bei Kautschukanalysen gewöhnlich damit begnügt, durch Veraschung die Mineralbestandteile und durch Oxydation den Schwefel zu bestimmen; den Rest hat man als Kautschuk und andere organische Substanzen bezeichnet. Verff. zeigen, wie man durch sukzessive Extraktion der fein verteilten Proben mit verschiedenen Lösungsmitteln eine Trennung bewirken und einen Einblick in die Zusammensetzung bekommen kann. 1. Aceton nimmt beim Kochen auf: Öle, Fette und Harze, sowie den freien Schwefel. 2. Alkoholische Kali- oder Natronlauge löst die »vulkanisierten« und oxydierten Öle (sogenannte Ersatzmittel) zugleich mit ihren Schwefel- und Chlorverbindungen. 3. Dem Rückstand entzieht kaltes Nitrobenzol die bituminösen Substanzen (Pech, Asphalt u. dergl.). 4. Es hinterbleibt dann der Kautschuk mit dem daran gebundenen Schwefel, weiterhin die Mineralbestandteile und unlösliche organische Substanzen, wie Kohle, Stärke u. dergl. Von diesem Gemisch kann der vulkanische Kautschuk durch siedendes Nitrobenzol, dem etwas Chloroform beigemengt ist, abgetrennt werden. Die Methode hat noch manche experimentelle Schwierigkeiten, kann aber, wie die mitgeteilten Analysenresultate zeigen, für die Beurteilung von Kautschukwaren wichtige Anhaltspunkte geben und bei weiterem Ausbau auch wissenschaftlichen Zwecken dienen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Harze empfahl K. Dieterich[3]) folgende, »Osmoseverfahren« genannte Methode: Die betreffenden Harze werden in kleinen Mengen in zerriebenem Zustande (1—2 g) abgewogen und in eine gewogene, aus gewöhnlichem Filtrierpapier hergestellte Patrone oder in ein gefaltetes kleines Filter

---

1) Helfenb. Annal. 1902. 2) Chem. Centralbl. 1903, I, 1379.
3) Helfenb. Annal. 1902.

hineingebracht, um das Zusammenbacken auf alle Fälle zu vermeiden, event. etwas feines Glaspulver oder gereinigter Sand hinzugefügt und das Ganze in ein Gazesäckchen eingebunden. Das so beschickte, zum Ausziehen fertige Harz wird mit dem Inhalt der Patrone oder des Filters und der Gaze in den Trockenapparat gebracht und nach einigen Stunden nochmals genau gewogen. Diese fertigen Säckchen hängt man nun in gewöhnliche Weithalsflaschen oder Bechergläser ein und zwar so, daß das Säckchen zur Hälfte in die Extraktionsflüssigkeit eintaucht, das auszuziehende Harz also vollkommen überdeckt ist, unter der Vorsichtsmaßregel, daß die Flüssigkeit nicht von oben in das Filter und Säckchen einfließen kann. Wenn man sich eine Reihe derartiger Fläschchen aufstellt und die Säckchen an einer darüber gelegten Stange aufhängt, so können auf diese Weise 20 oder mehr Extraktionen auf einmal ausgeführt werden und zwar ohne Anwendung von Wärme. Wenn man die fertigen Säckchen nun eingehangen hat, so sieht man darauf, daß der Rand des Glases möglichst mit einem Pappdeckel bedeckt ist, durch welchen der Bindfaden als Träger des Säckchens hindurch geht, um einem Verdunsten möglichst vorzubeugen. Nach zwei- bis dreimaligem Erneuern des Lösungsmittels in 1—2 Tagen wird mit der Spritzflasche das Säckchen auf das Genaueste abgespült und auch von oben her nochmals der Inhalt nachgewaschen. Die vom Säckchen ablaufenden Tropfen dürfen auf dem Uhrglas verdunstet keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Säckchen wird dann erst in den Exsiccator gebracht und möglichst unter Abschluß der Luft und zu großer Wärme bei 50—60° C. getrocknet. Es tritt sonst bei einzelnen Harzen event. der Fall ein, daß durch die Oxydation das Gewicht wieder steigt. Man nimmt dann den niedrigsten Stand des Gewichtes als den maßgebenden an und berechnet aus diesem den unlöslichen Rückstand. Bei den einzelnen Harzen sind auch Vergleichsversuche ausgeführt worden, insofern, als dasselbe Harz im Soxhlet einerseits und durch das Osmoseverfahren andererseits extrahiert wurde. Es ergab sich gewöhnlich zu gunsten des Osmoseverfahrens ein geringerer Prozentsatz an unlöslichem Rückstand und ein höherer an löslichen Anteilen, der bei dieser Methode entschieden auf eine noch bessere Erschöpfung der Droge hindeutet. Die erhaltenen Lösungen beim Osmoseverfahren werden allmählich zum Teil durch die Verdunstung, zum Teil durch andere Vorgänge milchig trüb und zeigen Ausscheidungen. Es mag dies vielleicht auf gewisse Oxydationsvorgänge zurückzuführen sein, welche entschieden auch bei der vollständigen Erschöpfung des Harzes bei diesem Verfahren in günstigem Sinne auf die Löslichkeit einwirken.

Die Bestimmung der organischen und mineralischen Verunreinigungen der Hartharze nimmt Hertkorn[1]) in der Weise vor, daß in einem mit Glasstab tarierten, 50—125 ccm fassenden Becherglase 5—10 g feinst gepulvertes Harz mit 25—50 ccm einer Mi-

1) Chem.-Ztg. 1902, 602.

schung von 20—25 Teilen Amylacetat, 40—50 Teilen Amylalkohol und 25—40 Teilen über 96 gewichtsprozentigen Alkohol übergossen werden, wobei das Harzpulver mit dem Glasstabe fortwährend in Bewegung gehalten werden muß, bis eine Klumpenbildung nicht mehr zu fürchten ist. Dann wird das Glas auf ein Wasserbad von 70—80° C. gesetzt und bei bedecktem Glase eine halbe bis eine Stunde digeriert. Ist sämtliches Kopalharz in Lösung gegangen und der Bodensatz pulverförmig und nicht backend geworden, so läßt man in der Wärme völlig absitzen und dekantiert die klare Harzlösung in ein größeres reines Becherglas. Zu dem Rückstande gibt man von neuem 20—25 ccm Lösungsmittel und verfährt wie vorher, und wiederholt das so oft, bis ein Tropfen der Dekantierflüssigkeit auf dem Platinbleche keinen Rückstand hinterläßt. Die späteren Dekantierflüssigkeiten filtriert man durch bei 105° C. getrocknete und gewogene Filter, da sie sich nicht so leicht klar dekantieren lassen. Man darf jedoch die Filter während der Operation nicht eintrocknen lassen, da sonst die Poren verstopft werden und nur unvollkommen sich wieder auswaschen lassen. Der harzfreie Rückstand wird zweimal mit Äther ausgespült, die Filter hinzugefügt und im Becherglase zuerst im offnen, dann im geschlossenen Trockenschrank bei 105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Asche wird entweder in dem Trockenrückstande oder im ursprünglichen Kopale mit salpetersaurem Ammon bestimmt. Bei der Lösung des Harzes muß man sich hüten, zuviel Lösungsmittel zu nehmen, da sonst die Lösung nicht klar und dünnflüssig wird.

Zur Kenntnis des Cativo-Balsams; von G. Weigel[1]). Im Anfang des vergangenen Jahres kam von Südamerika (Carthagena, Kolumbien) ein Harzbalsam unter dem Namen »Cattevo« resp. »Cativo« in Hamburg und London zum Angebot. Der Balsam sollte von einem Baume »Terebintina«, der der Fichte nahe verwandt sei, abstammen. Eine wissenschaftliche Auskunft von Voigt besagte jedoch, daß Cative de Mangle von *Bursera acuminata* stamme, und daß »Cativo« mit *Prioria copaifera* Griesebach, die der Copaivabalsampflanze sehr nahesteht, identisch sei. Den chemischen Eigenschaften nach zu urteilen, dürfte der Balsam allerdings eher von einer Burseracee oder Caesalpiniacee als von einer Konifere stammen, da die Koniferenbalsame bei der Destillation wohl alle etwa 20—30 % ätherisches Öl ergeben, während der Cativobalsam nur etwa 2 % Öl enthält. Die chemische Untersuchung dieses Balsams, der zähflüssige Konsistenz, braungrünliche Farbe und charakteristischen, ziemlich unangenehmen Geruch besitzt, ergab, daß der Balsam aus etwa 75—80 % an Alkali gehenden Harzsäuren, 13 % unverseifbaren Bestandteilen, 2 % ätherischem Öl und 3 % Feuchtigkeit und Verunreinigungen besteht. Die Bestimmung der Verseifungszahlen ergab: Säurezahl (direkt) 131,97, 126,92, 127,14; Esterzahl 25,27, 26,66, 28,13; Verseifungszahl (heiß) 157,24, 153,58, 155,27. Umney[2]) fand: 6,5 % flüchtige

1) Pharm. Centralh. 1903, 147. 2) Pharm. Journ. 1902, 296.

Substanz und Feuchtigkeit, 1,54 % Asche, 126,5 Säurezahl, 27,2 Esterzahl, 153,7 Verseifungszahl. Die an Alkali gehenden Harzsäuren fallen aus wässeriger Lösung beim Eingießen derselben in angesäuertes Wasser als weißlichgelbe, zähe Masse aus; der unverseifbare Anteil ist ebenfalls zäh, aber von gelbbrauner Farbe. Der Balsam war völlig löslich in Äther, Essigäther, Petroläther, 96 %igem Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform. Die Lösungen waren zunächst infolge des Wassergehaltes und der Verunreinigungen des Balsams mehr oder minder trübe, klärten sich aber nach mehrstündigem Stehen. In konzentrierter Schwefelsäure löste sich der Balsam mit gelbbraunroter Farbe. Wegen seiner stark klebrigen Eigenschaft dürfte sich der Balsam zur Lackfabrikation nicht eignen, dafür aber ein Ersatzmittel für Terpentin bei der Fliegenleimfabrikation sein. Ob die Droge auch medizinischen Wert hat, bleibt abzuwarten.

Untersuchungen über Kola, Guarana, Tee und Kaffee stellte M. E. Leger[1]) an und berichtete hierüber folgendes: Sämtliche vier Drogen enthalten Coffeïn, teils frei, teils gebunden; Kola enthält daneben noch etwas Theobromin. Auf dem Gehalt an diesen beiden Alkaloïden beruht die Wirksamkeit dieser Drogen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kola beträgt ca. 12 %, der Alkaloïdgehalt soll nicht weniger als 1,25 % gefunden werden. Es wurden ferner eruiert:

	Feuchtigkeitsgehalt:	Alkaloïdgehalt:
für Guarana	10,77 %	4,19 %
„ schwarzen Tee	7,8 „	2,24 „
„ grünen „	8,2 „	2,78 „
„ Kaffee	4,0 „	1,23 „

Zur Kenntnis einiger fetthaltiger Früchte bezw. Samen; von G. Fendler[2]). *Samen von Aleurites moluccana.* Die zur Untersuchung eingesandten herzförmigen Samen waren graugelb, die harte Samenschale 2,5 mm dick, die der Schale eng anliegenden Samen außen kreideweiß, innen hellgelblich, von nußartigem Geschmack. Die Kerne enthielten 3,65 % Wasser, 64,40 % Fett. In dem getrockneten Extraktionsrückstand der Kerne waren 9,70 % Stickstoff vorhanden. Das mit Äther ausgezogene Öl war hellgelb, von schwach tranartigem Geruch und kratzendem Geschmack. Es zeigte folgende Konstanten: Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9254, Erstarrungspunkt des Öles = —15°, Schmelzpunkt der Fettsäuren = 18°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren = 15,5°, Säurezahl 0,97, Verseifungszahl 194,8, Jodzahl 114,2, Reichert-Meißlsche Zahl 1,2. In absolutem Alkohol löste sich das Öl schwer; in dünner Schicht trocknete es schnell ein. *Früchte von Acrocomia vinifera Oerst.* Die Früchte dieser aus Nikaragua stammenden Palme werden zur Ölbereitung verwendet. Sie sind kugelig, annähernd von 4 cm

---

1) Journ. of Pharm. et de Chim. 1903, 16. Juli, pag. 57; d. Pharm. Ztg. 1903, 636. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1025.

Durchmesser, besitzen ein sprödes, sehr leicht zerbrechliches, etwa 0,7 mm dickes, gelb- bis dunkelbraunes Perikarp, das nur stellenweise mit dem Mesokarp verwachsen ist. Dieses bildet eine grauweiße, filzige Schicht und ist fast mit dem 3—4 mm dicken, steinharten, ebenholzschwarzen Endokarp verwachsen. Dieses umschließt einen graubraunen, innen rein weißen, etwa haselnußgroßen Kern, der mit den Kernen der Ölpalme große Ähnlichkeit besitzt. Die Kerne enthalten 6,55 % Wasser und 48,66 % Fett. Das mit Äther gewonnene Fett ist hellgelb, von angenehmem, mildem Geruch und Geschmack. Bei Zimmertemperatur scheiden sich bald reichlich federförmige Kristalle aus, bei längerem Stehen erstarrt das Öl vollständig. Es ergaben sich folgende Konstanten: Spezifisches Gewicht bei 25° = 0,9136, Schmelzpunkt = 25°, Erstarrungspunkt = 17°, Säurezahl = 1,69, Verseifungszahl = 246,2, Jodzahl = 25,2, Reichert-Meißlsche Zahl = 5. Die gereinigten umkristallisierten Ausscheidungen hatten den konstanten Schmelzpunkt 34°. Die Verseifungszahl dieses Glyzerides betrug 234,6, die Fettsäuren schmolzen bei 54,5° und enthalten vermutlich Myristinsäure. Leider reichte das Material für weitere Untersuchungen nicht aus. Das Fett der Acrocomia vinifera ähnelt somit bis zu einem gewissen Grade dem Kokosfett.

Untersuchung von Dajaksch Pfeilgift von O.-Borneo; von H. Wefers-Bettink und A. W. v. d. Haar[1]). Dieses Pfeilgift, von dem die Stammpflanze nicht angegeben ist, wurde einfach bezeichnet als Dajaksch Pfeilgift von O.-Borneo. Es bestand aus ziemlich harten, braunschwarzen, harzartigen Stücken, die sich leicht pulvern ließen. Bei der Behandlung des Pulvers mit Petroläther im Soxhletapparat blieb der dritte Teil als schwach gelbe, zähe, äußerst bittere Masse zurück. Auch ein geringer Rest des Auszuges mit Äther zeigte nur Spuren von Alkaloïden. Die chemische Untersuchung der vereinigten Petroläther- und Ätherauszüge lieferte vorzugsweise Antiarin, das nach Behandlung mit Wasser in seidenglänzenden, vollständig farblosen, rhombischen Kristallen erhalten wurde. In der Mutterlauge waren geringe Mengen von Strychnin und Brucin enthalten. Nach dem Ausschütteln der Alkaloïde mit Chloroform gab die vom Chloroform befreite Flüssigkeit, mit Tannin u. s. w. behandelt, einen geringen Niederschlag, der sich vielleicht als Opaïn (Antiaretin) ansprechen ließe. Die Untersuchung des Petrolätherrestes ergab die Anwesenheit von Zimtsäureestern mit höheren Alkoholen. Der wesentliche Bestandteil dieses Pfeilgiftes ist also der eingetrocknete Milchsaft von Antiaris toxicaria unter Zusatz von Pflanzenteilen einer Strychnosart.

Pfeilgifte von Borneo; von H. Weefers-Bettink[2]). Es wurden vier Pfeilgifte genannt: Ipoeh-akka, Ipoeh-Seloewang, Ipoeh-Kajóh und Ipoeh-Tannah. I. *Ipoeh-akkah.* Die Eingeborenen (Dajaks) verwenden dasselbe sowohl zu Kriegs- als auch zu Jagdzwecken. Das Gift soll von einer unbestimmten Liane abstammen, was aber

1) Pharm. Weekbl. 1903, Nr. 33. 2) Ebenda Nr. 21 u. 38.

offenbar nicht zutrifft. Es dürfte wenigstens aus zwei Pflanzen gewonnen werden. Nach einem Berichte von A. W. Nieuwenhuis verfertigen die Kajan-Dajaks am Mendalamfluß in West-Borneo das Gift nicht selbst, sondern kaufen es von anderen Dajaks im Norden von Borneo. Holmes nennt ein Pfeilgift »Ipoh-aker« (Wurzelgift) aus drei verschiedenen Pflanzen; Lewin (Die Pfeilgifte 1894) bezeichnet eine Schlingpflanze »Ipo« als solche, aus der Pfeilgift bereitet wird. Das Untersuchungsmaterial bestand aus einem lakritzensaftähnlichen, braunschwarzen, äußerlich etwas beschimmelten Stück von 7 g Gewicht, welches sich leicht zerreiben ließ und in Wasser eine trübe braune Lösung gab von durchdringend bitterem Geschmack und neutraler Reaktion. Das Filtrat gab mit Meyers Lösung, Jodjodkalium, Pikrinsäure und Tannin starke, in Spiritus unlösliche Niederschläge. In der wässerigen Lösung bewirkten starke Säuren Trübung, die durch Weingeist nicht, wohl durch verdünnte Alkalien gelöst wurden. Einige Tropfen der Lösung, einem Frosch subkutan beigebracht, führten binnen weniger Minuten unter Lähmungs- und Atemnotserscheinungen den Tod herbei. Nach der chemischen Untersuchung enthält das Ipoeh-akka vorwiegend Antiarin (aus dem Milchsafte von Antiaris toxicaria) und etwas Strychnin und Brucin. II. *Ipoeh Seloewang*. Nach Nieuwenhuis stammt dieses Pfeilgift von dicken Bäumen. Boorsma bezeichnet Lianen als Mutterpflanzen. Die Bedeutung des Namens Seloewang ist nicht bekannt. Das Untersuchungsmaterial bestand aus 2 g einer harten, oberflächlich etwas beschimmelten, grauen, leicht zu pulvernden, in ein Stück Palmblatt gewickelten Masse. Beim Reiben derselben mit Wasser entstand eine grau-braune Flüssigkeit, welche, einem Frosch eingespritzt, nach einer Viertelstunde Lähmung, nach einer Stunde den Tod verursachte. Die chemische Untersuchung, in deren Verlauf sich Brucin-Reaktionen ergaben (Strychnin konnte weder chemisch noch physiologisch nachgewiesen werden, während Boorsma viel Strychnin und kein Brucin fand), lieferte als Endresultat Antiarin in charakteristischen Kristallen. Eine Lösung davon als Einspritzung tötete einen Frosch unter Atemnots- und Lähmungserscheinungen. Aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Brucin und Antiarin läßt sich annehmen, daß das Gift von wenigstens zwei Pflanzen stammt. III. *Ipoeh-Kajoh* (= *Holz-Gift*) untersuchten H. Weefers-Bettink und C. H. Legewisch[1]). Auch dieses Pfeilgift wurde von Nieuwenhuis mitgebracht; es stammt nach Boorsma von einem großen Baume. Zur Darstellung wird die Rinde geschabt, mit Wasser geknetet, die Mischung gut ausgepreßt und die Flüssigkeit vorsichtig eingedampft. Das in ein Stück Palmblatt eingewickelte Pfeilgift hatte das Aussehen von Aloë, war etwas beschimmelt an der Oberfläche, hart, grünlich-braun und ließ sich leicht pulvern, der Geschmack sehr bitter. 100 mg desselben mit warmem Wasser ausgezogen, ergaben eine trübe Flüssigkeit, welche filtriert und auf einen kleinen

1) Pharm. Weekbl. 1903, No. 38.

Rest eingedampft wurde; die Hälfte davon einem Frosch eingespritzt, tötete diesen nach einer Viertelstunde unter Erscheinungen von Lähmung und großer Atemnot. Das Herz war hart, der Herzbeutel mit Blut angefüllt, die Kammer fast leer. Die chemische Untersuchung ergab als wirksame Bestandteile Brucin und etwas Strychnin (Boorsma fand nur Strychnin und kein Brucin). Außerdem scheint noch ein anderer nicht bestimmter giftiger Stoff vorhanden zu sein; denn die alkalische Flüssigkeit, welche beim Ausschütteln der Alkaloïde an Chloroform nichts mehr abgab, tötete, Fröschen eingespritzt, diese Tiere unter Zeichen von Lähmung und Atemnot. Auch dieses Pfeilgift dürfte schwerlich nur von einem einzigen Baume herstammen.

Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika; von L. Brieger und G. Diesselhorst[1]). Brieger hat im Jahre 1899[2]) aus dem Pfeilgift der Wakamba in Deutsch-Ostafrika und bald darauf aus dem Pfeilgift der Wagogo[3]) das wirksame Prinzip in Form eines kristallinischen Glykosids dargestellt und chemisch und pharmakologisch untersucht, ohne für dasselbe eine wissenschaftliche Bezeichnung einzuführen. 1899 erschien eine ausführliche Arbeit über Acocanthera Schimperi von Fraser und Tillie[4]). Sie erhielten aus dem Pfeilgift der Wakamba, Mombasa und Wa Giriyama geringe Mengen eines in Platten oder in zu Rosetten vereinten Nadeln kristallisierendes Gift, das sie für identisch erklären mit dem von ihnen genauer untersuchten giftigen kristallinischen Glykosid aus dem Holze von Acocanthera Schimperi. Das von Brieger aus den oben genannten Pfeilgiften dargestellte giftige Prinzip ist, wie die chemische Untersuchung ergibt, mit dem von Fraser und Tillie isolierten giftigen Glykosid aus Acocanthera Schimperi identisch. Es ist daher die von den letzteren für ihre Substanz vorgeschlagene Bezeichnung *Acocantherin* auch auf das Briegersche Gift auszudehnen. In einer weiteren Mitteilung beschrieb Brieger[5]) ein amorphes hygroskopisches Glykosid, das er aus mehreren afrikanischen Pfeilgiften, sowie aus Blättern, Zweigen und Fruchtkernen von Acocanthera abyssinica darstellen konnte. Nachträglich isolierte E. S. Faust[6]) aus dem Pfeilgifte der Shashi, als dessen Stammpflanze Acocanthera abyssinica von Engler bestimmt wurde, ein zerfließliches giftiges Glykosid, das er ebenfalls Acocantherin nennt. Von Steuber erhielten die Verff. kürzlich eine neue Sendung von Pfeilgiften nebst einem angeblichen Gegengift (Wurzeln) aus Deutsch-Ostafrika. Über die Bereitung des Giftes und die einzelnen Bestandteile war von den Eingeborenen nichts zu erfahren. Aus dem Shashi-Gifte erhielten die Verff. das amorphe, giftige und zerfließliche Glykosid folgendermaßen: Das in Wasser gelöste Rohgift wurde nach und nach mit Kalk und Bleiessig gereinigt. Das Glykosid wurde behufs Trennung von den

---

1) Berlin. klin. Wochenschr. 1903, 357. 2) Dies. Bericht 1899, 20. 3) Ebenda 1900, 60. 4) Arch. intern. de Pharmacodyn. 1899, Vol. 5, 349. 5) Dies. Bericht 1902, 26. 6) Ebenda 35.

auch in Alkohol löslichen Salzen organischer Säuren mittelst Ammoniumsulfats zweimal hintereinander ausgesalzen, in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt. Nach Wiederholung dieser Manipulation erhielten die Verff. die Substanz in Form von weißen Flocken, die sofort im Vakuum-Exsikkator getrocknet, dann bei 105—110° C. ohne Zersetzung vollständig entwässert wurde. Die Elementaranalyse ergab die empirische Formel $C_{29}H_{44}O_{13}$. Weder diese Substanz, noch die von Faust erhaltene kann wegen ihres amorphen Charakters u. s. w. Anspruch auf absolute Reinheit und Einheitlichkeit beanspruchen, daher ist auch die große Differenz in den analytischen Werten von Faust und den Verff. erklärlich. Die tötliche Gabe der von Brieger und Diesselhorst hergestellten amorphen Substanz betrug 1 mg pro Kaninchen. Der Name Acocantherin ist indessen für das amorphe giftige Glykosid aus Acocanthera abyssinica nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die Verff. schlagen deshalb vor, das Glykosid nach seiner Stammpflanze Abyssinin zu nennen. Die Extrakte aus der Wurzel, die das Gegengift enthalten sollte, erwiesen sich bei Tierversuchen wirkungslos.

Über Indo-malayische Gifte veröffentlichte A. Model[1]) eine längere Abhandlung, der kurz folgendes entnommen sei: Unter den *Anacardiaceen* befinden sich 13 Arten, die cardolartige, scharfe Säfte, welche Magen- und Darmentzündungen, Verschwärungen u. s. w. verursachen, enthalten. Manche, z. B. *Gluta Renghas L. (Ingasbaum)*, besitzen Ausdünstungen von scharfer Wirkung. Besonders giftig sind: Melanochyla, Buchanania, Semecarpus, Melanorrhoea und Lithraea. Obwohl die *Anonaceae* vielfach zu den Fruchtbäumen zählen, so sind einzelne Teile dennoch giftig. Die *Apocyneae* bilden die giftreichsten Familien, da sie besonders reich an Alkaloïden und Glykosiden sind. So liefern die stärksten Pfeilgifte die Acocanthera-, Strophantus-, Adenium u. a. Arten. Ebenso giftig sind Cerbera, Rauwolfia, Ochrosia, Tabernaemontana und Anodendron. Plunisera wird zu Heilzwecken benutzt. Von den *Araceen* besitzen viele einen ätzenden, giftigen Saft, während die gekochten Rhizome häufig genießbar sind, dagegen dient Alocasia zum Vergiften. Giftigen Milchsaft liefert von den *Artocarpeen Artocarpus venenosa Z.* u. *M.*, *Ficus myriocarpa* und *Leucantatoma* (von letzteren beide als Pfeilgift benutzt). Covellia hispida besitzt giftige Früchte. Die milchsaftführenden *Asclepiadeen* sind sehr giftige Pflanzen. *Sarcolobus narcoticus,* eine Liane, wird zur Vergiftung von Raubtieren, aber auch von Menschen benutzt. Unter den *Bixaceen* zeichnet sich *Pangium edule* durch seinen Gehalt an Blausäure, die sich in allen Teilen befindet, aus, wenn auch die Blätter im gekochten Zustande als Gemüse genossen werden. Von den *Cucurbitaceen* enthält *Trychosanthes globosa* einen colocynthinartigen giftigen Stoff. Die Knollengewächse *Dioscoreaceae*, welche giftige Alkaloïde enthalten, werden vielfach zu verbrecherischen

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 317.

Zwecken benutzt. Mit 40 Arten sind die *Euphorbiaceen*, als die stärksten Giftpflanzen vertreten. Hervorzuheben sind Excoecaria, Ophtalmoblapton, Hura, Hyaenanche, Hippomane u. a. Viele von ihnen werden als Fischgift gebraucht. Daß Ricinus das äußerst giftige Toxalbumin Ricin enthält, istbekannt. Von *Gramineen* ist *Zea Mais L.* erwähnt, dessen Körner zerquetscht in Gärung geraten. Die Gefäße mit dem gärenden Inhalt werden in den Fruchtgärten aufgestellt, die Affen berauschen sich und werden dann gefangen. Von den *Guttiferae* liefern die Garcinia- und Calophyllum-Arten sehr giftige Milchsäfte. Aus den *Lauraceen* werden häufig giftige Öle gewonnen, wie auch das giftige Alkaloïd Laurotetanin. Unter den 38 Arten der *Leguminosen* befinden sich solche, die meist Alkaloïde, sowie andere Gifte verschiedener Stärke enthalten, z. B. Physostigma, Erythrophlaeum, Cytisus u. a. Andere, wie Derris, liefern Fisch- und Pfeilgifte. Keimende Pachyrrhizusknollen werden zur langsamen Tötung von Menschen und Tieren verwendet. Blausäure enthalten die Früchte von *Phaseolus lunatus L.*, Teile von *Glycine Soja*, *Milletia sericea*, *Indigofera*, *Mucuna gigantea* und die Brennhaare der Schoten von *Mucuna Blumei*. Alkaloïdhaltig sind auch Entada, Tephrosia und Sophora-Arten. Die Barringtonia-Arten der *Lecythidaceae* liefern Fischgifte, wie sie auch zur Tötung von Menschen dienen. Unter den *Loganiaceen*, einer an höchst giftigen Alkaloïden reichen Familie, befinden sich viele Pfeilgifte liefernde Strychnos-Arten. Die Wurzel von *Gloriosa superba L.*, wie *Dianella ensifolia*, beide *Liliaceen*, enthalten ein sehr giftiges Alkaloïd. Starke Gifte finden sich bei den *Meliaceen*: *Melia Azedarach*, *Carapa moluccana* und *Dysoxylon nutans*. Vielfach giftige Alkaloïde, wie Cocclaurin und giftige Bitterstoffe, z. B. Picrotoxin besitzen die *Menispermeae*. Die *Moraceae* werden durch 16 Arten vertreten. Unter ihnen befindet sich *Antiaris toxicaria Lesch.*, der Giftbaum von Java, von den Eingeborenen Pohon-Upas genannt. Aus ihm werden durch Zusätze von Antiarin die berüchtigten Ipoh-Pfeilgifte dargestellt. Die gerösteten und zerquetschten Kerne der *Musaceen* veranlassen Blutspeien und den Tod. Von den *Palmae* sind die Arecafrüchte diejenigen, welche ein giftiges Alkaloïd enthalten. Dasselbe gilt von der Abart nigra und von *Borassus flabelli formis L.* Viele giftige Pflanzen, besonders Fischgifte liefernde, als Serjana, Cupania, Paullinia u. a., umfassen die *Sapindaceen*. Giftpflanzen, wie Brucea sumatrana gehören zu den *Simarubaceen*. Die *Solaneen* sind in Bezug auf ihre Giftigkeit genügend bekannt. Von den *Urticaceen* zeichnen sich besonders die Laportea-Arten und die der Fleurya durch ihre furchtbare Wirkung, Nesseln zu erregen, aus. Auch die *Verbenaceen* sind nicht ganz frei von glykosid- und alkaloïdhaltigen, schädlich wirkenden Pflanzen, wie die Vitex-Arten, Callicarpa longifolia und andere.

II. Spezieller Teil.

Abietaceae.

E. Schulze[1]) hat die *Zusammensetzung einiger Koniferensamen* untersucht und in denselben den Gehalt an Rohproteïn, Fett und Kohlenhydraten, Asche etc. bestimmt. Der Gehalt an Rohproteïn und Fett ist bei den verschiedenen Samen sehr verschieden (7,21—40,5 %). Auch der Rohfasergehalt weist große Unterschiede auf (18,58—51,76 %). In den stickstoffhaltigen Bestandteilen der Samen ist Arginin in ziemlich bedeutenden Mengen vorhanden neben Lysin und Histidin. In den in Äther löslichen Bestandteilen wurden Lecithin und Cholesterin in Spuren gefunden. In den Samen von *Abies pectinata* waren bedeutendere Mengen eines flüchtigen Öles vorhanden. Einige Koniferensamen enthalten wahrscheinlich in geringer Menge Rohrzucker neben einem Galaktan. Die wasserlöslichen stickstofffreien Stoffe sind anscheinend als ausschließliche Bestandteile des Kerns zu betrachten. Organische Säuren sind jedenfalls nur in geringen Mengen vorhanden. An Alkohol geben die Samen nur sehr wenig lösliche Bestandteile ab — ausgenommen diejenigen von Abies pectinata. Die Asche der Samen enthält beträchtliche Mengen Phosphorsäure. Schalen und Kerne der Samen wurden ferner getrennt untersucht.

Der Bau der *Nadeln der Koniferen*, namentlich die Zahl und Anordnung der Harzgänge in ihnen, ist bekanntlich ein gutes Hilfsmittel zur Diagnose derselben. Die Einschlüsse in gewissen Harzen haben vielfach wichtige Anhaltspunkte für die Erforschung der Abstammung derselben gegeben, z. B. konnte Conwentz aus den im Bernstein eingeschlossenen Nadeln (und aus anderen Pflanzenresten) die Koniferenart, von welcher der Bernstein stammt, ermitteln. In Ermangelung eines »Schlüssels«, der an der Hand von Abbildungen zur Diagnose der Koniferen benutzt werden könnte, haben A. Tschirch und Stempowski[2]) die Querschnitte der Nadeln von 33 Koniferen auf einer Tafel zusammenstellen und beschreiben lassen.

Direkte Gewinnung von Terpentin und Terpentinöl aus Holz. Bekanntlich dient als Ausgangsmaterial für die Terpentinöldarstellung noch immer der rohe Terpentin, wie er vornehmlich in Deutschland, Österreich, Frankreich und Amerika durch Anhauen oder Anritzen der Bäume in sehr primitiver Art gewonnen wird. Die direkte Gewinnung des Öls oder auch des Terpentins aus dem Holz, analog der Sandelholzölgewinnung, durch Destillation scheint bisher noch nicht gelungen zu sein, denn unter den zahlreichen Produkten der Holzverkohlung oder der modernen Holzdestillation findet sich Terpertin oder Terpentinöl nicht. Das mag allerdings

1) Landw. Versuchsst. 1901, 267.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 254.

daran liegen, daß zur Darstellung von Holzteer und Holzessig vor allem viel Abfallholz (Wurzelstöcke u. s. w.) verarbeitet wird. Neuerdings scheint nun in der Terpentin- und Terpentinölfabrikation ein Umschwung eintreten zu sollen, denn es ist W. Bilfinger[1]) gelungen, die Holzdestillation so zu leiten, daß neben der üblichen trocknen Destillation eine solche mit Wasserdampf gewissermaßen einhergeht. Retorten, groß genug, um ein Klafter Holz zu fassen, werden in der Weise erhitzt, daß die Hitze sich gleichmäßig um die Retorte verteilt und reguliert werden kann. Das Holz kommt hinein, und wenn die Hitze einen gewissen Grad erreicht hat, beginnt zuerst der Teer durch eine zu diesem Zweck angebrachte Pfeife auszulaufen. Zu dem in der Retorte entwickelten Gas wird dann Dampf eingelassen, welcher, mit den Gasen vermengt, durch eine Pfeife am Deckel entweicht. Diese erst abwärts gebogene und dann aufwärts laufende Pfeife führt in einen Wasserbehälter, wo sie eine spiralenförmige Lage erhält. Das Harzöl, welches dicker ist, entweicht, bevor es den Behälter erreicht, durch eine Öffnung an der Biegung der Pfeife. Der Terpentin steigt als Dampf in die spiralenförmig liegende Röhre, wo er sich ausscheidet und in einen bestimmten Behälter läuft. Er kommt im rohen Zustande heraus, wird aber durch Dampf destilliert und raffiniert. Die Ausbeute einer Klafter (amerik.) guten Fichtenholzes ist ungefähr 400 l Terpentin, Harzöl und Teer. Davon kommen ca. 110 l auf Terpentin, 180 l auf Öl und 110 l auf Teer. Es hat also den Anschein, als ob nur ein Teil des im Holze enthaltenen Terpentins dabei als solcher gewonnen würde und dann zur weiteren Darstellung von Terpentinöl gelangte. Ein anderer Teil scheint bei dem Prozeß, unter Übergehung des Zwischenproduktes Kolophonium, zu Harzölen verwandelt zu werden, die dann mit den anderen flüchtigen Produkten der Holzdestillation mit übergehen. Diese Nebenprodukte sollen aber so wertvoll sein, daß sie die Kosten des gesamten Verfahrens decken.

Die Unterscheidung des künstlichen Terpentins von natürlichem Terpentin; von Ed. Hirschsohn[2]). Zum Nachweis einer Vermischung des gewöhnlichen und des Lärchenterpentins mit Kunstterpentin kann 80%iger Alkohol verwendet werden. Man übergießt in einem mit einem Glasstabe versehenen Reagensglas 1 g des zu prüfenden Terpentins mit 3 g Alkohol von 80 % Tralles und rührt um. Bei reinem Lärchenterpentin entsteht eine fast klare Lösung. Ist die Lösung trübe, und scheidet sich ein Teil des Terpentins wieder aus, so können mindestens 10 % Kunstterpentin oder 30 % gewöhnlicher Terpentin zugegen sein. Welcher von diesen beiden Terpentinen vorliegt, kann vermittelst Ammoniakflüssigkeit erkannt werden. Übergießt man 1 Teil Terpentin mit 5 Teilen Liq. Ammonii caust. und rührt mit einem Glasstabe um, so läßt sich die Probe bei Gegenwart von 20—30%

1) d. Pharm. Ztg. 1903, 527. 2) Pharm. Zentralh. 1903, 825.

gewöhnlichem Terpentin leicht verteilen und wird beim Einstellen in kochendes Wasser klar. Bei Gegenwart von künstlichem Terpertin findet keine Verteilung statt, sondern der Terpentin schwimmt als eine ölige Masse in der Ammoniakflüssigkeit, um allmählich bei weiterem Rühren in eine feste, undurchsichtige Masse überzugehen, wobei die Flüssigkeit nur eine schwache Trübung zeigt. Beim Hineinstellen in kochendes Wasser entsteht eine milchartige Mischung. Liegt ein gewöhnlicher Terpentin vor, dem Kunstterpertin hinzugefügt wurde, so wird die Mischung mit 80%igem Alkohol beim Einstellen in heißes Wasser nicht klar, sondern es scheiden sich je nach der Menge des Verfälschungsmittels größere oder geringere Mengen öliger Massen ab. Auf diesem Wege können noch 10 % Kunstterpentin erkannt werden.

A. Tschirch und Georg Schmidt[1]) berichteten *über den Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret (österreichischer Terpentin).* Der österreichische Terpentin wird von der Schwarzföhre, Pinus Laricio Poiret, in Nieder-Österreich gesammelt. Die Harzdistrikte befinden sich bei Pirnitz, Mödling, Baden, zwischen Wiener Neustadt und Neunkirchen, im Piesting- und Triestigtale. Die Methode der Gewinnung ist ähnlich wie in Nord-Amerika, d. h. es wird am Fuße des Baumes eine Höhlung (Schrott, Grandel) mit der Axt ausgeschlagen. Über derselben wird Rinde und Splint mit der Axt (Dechsel) entfernt, also eine Wunde hergestellt. Diese Wunde wird alljährlich nach oben hin vergrößert und dies viele Jahre fortgesetzt. Schließlich liegt die obere Wundstelle viele Meter über der Grandel. Um den Harzfluß möglichst quantitativ in die Grandel zu leiten, werden schräggestellte Holzspäne in die Wunde eingesteckt. Die jährliche Produktion beträgt nach Stöger 50000 Meterzentner, davon entfallen 15 % auf Terpentinöl und 48 % auf Kolophonium. — Der Harzbalsam besteht aus zwei freien Harzsäuren: der amorphen Laricopininsäure ($C_{21}H_{30}O_3$) und der krystallinischen Laricopinonsäure ($C_{20}H_{28}O_4$); er enthält ferner ein ätherisches Öl, ein Resen, etwas Bitterstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen.

Über das amerikanische Kolophonium; von A. Tschirch und B. Studer[2]). Unter den Kolophonium produzierenden Ländern steht Nord-Amerika an erster Stelle. Die zur Produktion hauptsächlich herangezogenen Koniferen sind Pinus australis Mich. = Pinus palustris Mil. und Pinus heterophylla Elb. Daneben werden noch, aber seltener, Pinus echinata, Pinus Taeda und Pinus scropita zur Harzgewinnung herangezogen. Zur Gewinnung schlägt man in den unteren Teil des Baumes eine Vertiefung und diese ist es, in die sich der Balsam von der allmählich nach oben erweiterten Wundstelle her ergießt. Das Kolophonium wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und die ätherische Lösung nach einander mit Ammonkarbonat-, Natriumkarbonat und Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Der auf diese Weise von Harzsäuren befreite Rück-

1) Arch. d. Pharm. 1903, 570. 2) Ebenda 1903, 495.

stand wurde durch Destillation vom Äther befreit und auf Resen verarbeitet. In dem untersuchten Kolophonium wurden etwa 30 % α-Abietinsäure, ca. 22 % β-Abietinsäure, 31,6 % γ-Abietinsäure, 0,4—0,7 % ätherisches Öl und 5—6 % Resen gefunden.

Das Harz von Pinus palustris Müll., die hauptsächlich in Amerika zur Gewinnung von Terpertinprodukten, besonders von amerikanischem Kolophonium benutzte Spezies, haben Tschirch und Koritschoner[1]) untersucht. Das Rohharz ist farblos oder von strohgelber Färbung, hat die Konsistenz des Honigs und deutlichen Terpentingeruch und -geschmack; es enthält gegen 5 % Verunreinigungen (Rindenpartikel und Steinchen). Das Harz selbst ist in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, in Petroläther dagegen unlöslich; von Wasser wird nur der Bitterstoff aufgenommen. Die Säurezahl betrug (direkt bestimmt) im Mittel 80,6, (indirekt) im Mittel 87,1. Die Verseifungszahlen waren kalt im Mittel 149, heiß im Mittel 170,8; die Jodzahl betrug im Mittel 87,9. Aus dem bei der trockenen Destillation über 250° übergehenden Destillate wurden perlmutterartig glänzende, blau fluoreszierende, völlig geruch- und geschmacklose Kristalle gewonnen, die bei 98° schmolzen und sich als Reten ($C_{18}H_{18}$) erwiesen. Durch Lösen des Harzes in Äther, fraktioniertes Ausschütteln mit 1%igem Ammoniumkarbonat, Natriumkarbonat- und Kalihydratlösung und Gewinnung der Harzsäuren durch Eintragen der Harzseifen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser u. s. w. wurden folgende Körper isoliert: I. Palabiëninsäure, $C_{18}H_{20}O_2$, Palabiëtinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, α- und β-Palabiëtinsäure, $C_{16}H_{24}O_2$, zusammen etwa 66,5 %. II. Reten, etwa 10 %, III. Ätherisches Öl, etwa 21 %, IV. Bitterstoff, verunreinigende Substanzen und Wasser, etwa 2,5 %.

Beitrag zur Kenntnis des Chiosterpentins; von Ed. Hirschsohn[2]). Zwei zuverlässige Proben von Chiosterpentin untersuchte Hirschsohn. Sie waren von fester Konsistenz, ließen sich zerreiben und erweichten zwischen den Fingern, wobei sich ein feiner terpentin- und zugleich muskatartiger Geruch entwickelte. Alkohol von 97 % löste fast vollkommen; Methylalkohol löste 70,1 und 67,87 %; Äther gab eine etwas trübe Lösung, das Filtrat blieb auf Zusatz des doppelten Volumens Alkohol klar. Etwas trübe lösten ferner Chloroform, Amylenhydrat, Paraldehyd, Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Eisessig, Bromäthyl, Bromäthylen, Aceton, Anilin, Chinolin und Amylalkohol. Schwefelkohlenstoff, Terpertinöl und Tetrachlorkohlenstoff lösten nur zum Teil. Gesättigte alkoholische Bleiacetatlösung, zu einer alkoholischen Lösung des Chiosterpentins (1 : 10) zugefügt, gab einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen teilweise löste. Alkoholisches Eisenchlorid (1 : 10) gab mit der weingeistigen Harzlösung eine Trübung, die sich weder beim Kochen, noch auf Zusatz von Äther löste. Ammoniakflüssigkeit gab mit der weingeistigen Harzlösung eine trübe Mischung.

1) Arch. d. Pharm. 1902, 568. 2) Pharm. Zentralh. 1903, 17.

Alkoholische gesättigte Kupferacetatlösung gab einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum Teil löste. Petroläther löste 33,28 bezw. 35,7 %. Schüttelte man den Petrolätherauszug (1 : 10) mit dem gleichen Volumen einer sehr verdünnten wässerigen Kupferacetatlösung (1 : 1000), so färbte sich der Petroläther grün, und es schieden sich unlösliche grün gefärbte Massen aus. Übergoß man den Verdünstungsrückstand des Petrolätherauszuges mit flüssiger Trichloressigsäure (9 : 1) oder Trichloressigsäure-Salzsäure (9 : 1), so wurde er rosa, diese Farbe ging allmählich in gelbbraun über. Ebenso verhielt sich das Harz. Rosa gefärbt wurde der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges auch von einer Mischung aus Essigsäure 10 ccm + 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Verrieb man das Harz mit Natriumkarbonatlösung, filtrierte und gab zum Filtrat Essigsäure im Überschuß, so entstand eine Trübung. Ebenso verhielten sich Ammoniakflüssigkeit und gesättigte Boraxlösung. — Die vorliegenden Proben von Chiosterpentin zeigen ganz bedeutende Unterschiede bezüglich ihrer Löslichkeit in Petroläther und Terpentinöl, gegenüber denen, die E. Dieterich[1]) untersuchte. Wahrscheinlich handelt es sich um Produkte verschiedener Pistazienarten.

Das Kolophonium der nordischen Fichte besteht nach den Untersuchungen von Frankforter[2]) nicht aus einer einfachen der Abietinsäure entsprechenden Verbindung, sondern es enthält zwei Säuren, $C_{25}H_{38}O_5$ und $C_{38}H_{55}O_4$, die sich in Form der Ammoniumverbindungen durch Einleiten von Ammoniakgas in die trockene ätherische Lösung abscheiden lassen. Der Terpentin unterscheidet sich von dem der Douglaß-Fichte in seinen Eigenschaften, obwohl der Siedepunkt bei beiden der gleiche (150° C.) ist.

Zur Konstitution der Abietinsäure; von A. Tschirch und B. Studer[3]).

Zur Erkennung von Bernstein. Mitunter kann die Erkennung von Wert sein, ob antike Schmuckgegenstände aus Bernstein (Succinit) aus dem Ostseegebiete oder einem anderen fossilen Harze (z. B. Simetit vom Fuße des Ätna, ferner fossiles Harz vom Libanon) gefertigt sind. Die beiden genannten fossilen Harze unterscheiden sich vom Bernstein dadurch, daß sie keine Bernsteinsäure enthalten. O. Helm[4]) wendet zu diesem Zwecke folgende Methoden an: I. Nasse Methode: Das sehr fein gestoßene fossile Harz wird mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit abfiltriert, das Ungelöste mit Alkohol und dann mit siedendem Wasser ausgewaschen, um die an Alkali gebundene Bernsteinsäure in Lösung zu bringen. Die Filtrate werden zur Verjagung des Alkohols erhitzt, dann mit Salzsäure schwach übersättigt und von einem mit ausgeschiedenen harzartigen Körper abfiltriert. Das die Bernsteinsäure enthaltende Filtrat wird mit einer

---

1) Helfenberg. Annal. 1891. 2) Chem.-Ztg. 1903, 803.
3) Arch. d. Pharm. 1903, 523. 4) Verhandl. d. Berl. Gesellsch. f. Anthropologie, Etnologie, Urgeschichte 1901, 400; d. Pharm. Centralh. 1902, 501.

Auflösung von Baryumchlorid in Alkohol und Ammoniakflüssigkeit versetzt; das nach einiger Zeit ausfallende basisch-bernsteinsaure Baryum wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht des bernsteinsauren Baryums läßt sich die Bernsteinsäure berechnen. Auch kann die Bernsteinsäure aus der Baryumverbindung abgeschieden werden, indem man diese mit verdünnter Schwefelsäure verreibt und mit heißem Wasser behandelt. Die etwa in Lösung befindliche freie Schwefelsäure kann durch vorsichtigen Zusatz von Barythydrat entfernt werden. Die Bernsteinsäurelösung wird verdampft, der Rückstand bei 100—120° getrocknet und gewogen. II. Trockene Methode: Das fossile Harz wird zerkleinert und nach Zusatz von Phosphorsäure in einer gläsernen Retorte der trockenen Destillation unterworfen. Das übergegangene Destillat wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die hierbei erhaltenen Kristalle sind chemisch darauf zu prüfen, ob sie auch aus Bernsteinsäure bestehen. O. Helm erhielt einmal bei gleicher Behandlung, wie vorstehend beschrieben, nicht Bernsteinsäure, sondern Pyrogallol aus einem in Oberbirma vorkommenden fossilen Harze, dem Birmit; ein anderes Mal erhielt O. Helm eine sehr geringe Menge einer nach Benzoë riechenden, kristallinischen Substanz aus einem fossilen Harze, welches aus New-Jersey stammte. Bleiben beim Verdunsten der filtrierten Lösung des Filtrates keine Kristalle zurück, so war auch keine Bernsteinsäure im Untersuchungsobjekte vorhanden.

Algae.

Nachweis des Jods in Fucus vesiculosus und in den daraus hergestellten Präparaten; von Edmund Weis[1]). Das zu untersuchende Präparat wird mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, die weiße Schmelze in Wasser gelöst und das Filtrat zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird dann mit Schwefelkohlenstoff nach Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ausgeschüttelt, die Schwefelkohlenstofflösung ausgewaschen und mit Natriumbikarbonatlösung (1 : 100) versetzt. Man titriert schließlich mit n/10000 Thiosulfatlösung. Da der Blasentang und die aus ihm hergestellten Präparate Chlornatrium und Natriumsulfat enthalten, so wird schon der Nachweis dieser Substanzen auf die An- bezw. Abwesenheit von Blasentang hinweisen. Verf. macht ferner darauf aufmerksam, daß das Nichteintreten der Jodreaktion allein nicht zu dem Schlusse führen darf, daß Fucus vesiculosus nicht vorhanden ist, da im Blasentang nicht immer Jod nachweisbar ist.

Kanten (Colle vegetale). Eine neue Ausfuhrware Japans ist eine aus einer »*Tengusa*« (Gelidium corneum) gewonnene Gallerte. Die Alge kommt an der japanischen Küste in bedeutenden Mengen

1) Ztschr. d. Allg. Österr. A.-V. 1903, 429.

vor. In China war die Gallerte schon seit langer Zeit geschätzt und wird in immer wachsender Menge nach Europa geliefert. Verwendung findet sie zur Bereitung von Zuckerwaren und in solchen Betrieben, die eines derartigen Leimes bedürfen. Um diese Algenmasse gebrauchsfertig zu machen, wird dieselbe gebleicht, getrocknet und in Bündel gepackt. Von den beiden Handelssorten ist die feinere in schmale Streifen, die andere in quadratischer Form geschnitten. Die Haupthandelsplätze befinden sich in der Nähe von Osaka. Nach Deutschland kamen im Jahre 1900 mehr als 73000 englische Pfund [1]).

Woodit ist eine gummiähnliche Masse, die aus dem Blasentang gewonnen wird. 10—30 Teile Tang werden zerschnitten, gewaschen, mit einer alkalischen Flüssigkeit neutralisiert und unter Druck mit 5—20 Teilen Holzstoff und 5 Teilen Mastix gekocht, bis sich eine zähe Masse gebildet hat. Zu dieser wird so viel ausgewaschener Parakautschuk gegeben, daß 100 Teile erhalten werden. Zur Vulkanisierung wird Schwefel verwendet. Das Verfahren ist in England W. Wood und H. Bartlett in Mitchand, Surrey, durch Patent geschützt [2]).

Amaryllidaceae.

In der *Clivia miniata Benth*, einer Amaryllidacee, hat Th. Molle [3]) ein neues Alkaloïd aufgefunden, welches er »*Cliviin*« benennt. Dasselbe ähnelt in seinem Verhalten dem Veratrin. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gibt es eine intensive Blaufärbung. Das Alkaloïd findet sich in den gestreckten, schlauchartigen Zellen der Wurzelrinde und in den die Bastfasern begleitenden Zellen. Im Rhizom ist das Alkaloïd fast ausschließlich in den Zellen, welche die Rhaphiden enthalten, lokalisiert. Auch in den Blättern ist das Cliviin enthalten.

Ampelideae.

Rancet ist eine Krankheit, die in Sicilien an aus Amerika stammenden Weinreben beobachtet worden ist. Dieselbe behindert die davon befallenen Stöcke, Früchte zu tragen, an deren Stelle sich kleine, knospenartige Auswüchse bilden, worauf die Stöcke selbst absterben. Da diese Erscheinung von G. Briosi als ansteckend erklärt worden ist, so werden zur Bekämpfung dieser Krankheit die befallenen Stöcke verbrannt und es sollen erst nach einiger Zeit wieder Neuanpflanzungen gemacht werden [4]).

Amygdalaceae.

Den Farbstoff und die Zuckerarten der Aprikosen untersuchte A. Desmoulières [5]). Der Farbstoff, welcher den Aprikosen so-

1) Pharm. Post 1903, 9. 2) Chem.-Ztg. 1903, 20.
3) Ann. de la Soc. des scienc., Bruxell., 1902, XI. 4) d. Pharm. Centralh. 1903, 102. 5) Bull. des scienc. pharmacol. 1902, 235

wohl mit angesäuerten als auch mit ammoniakalischem Amylalkohol entzogen werden kann, zeigt alle Eigenschaften des Karotins. Zum Unterschiede von Teerfarbstoffen färbt es weder Wolle noch Seide. Außer Saccharose und Invertzucker ist in den Aprikosen eine geringe Menge Glykose enthalten; der Gehalt an letzterer Zuckerart ist um so geringer, je reifer die Aprikosen sind.

Anacardiaceae.

Über die Karakafrucht; von T. H. Easterfield und B. C. Aston[1]). Der Kern der Frucht des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata, Anacardiaceae) ist bei den Maoris und Morioris ein Marktartikel und dient als Nahrung. Im rohen Zustande ist er bitter und sehr giftig, wenn er aber getrocknet und danach mit Wasser ausgezogen wird, so verschwinden seine giftigen Eigenschaften. Die Kerne enthalten 15 % eines unschädlichen, nicht trocknenden Öles, und das wässerige Extrakt der Nuß enthält Mannit, Mannose und Dextrose. Wenn das Extrakt destilliert wird, so gibt es eine beträchtliche Menge Blausäure. Aus dem wässerigen Extrakte erhielt Skey ein bitteres Glykosid, *Karakin;* das nach ihm bei 100° schmilzt und keinen Stickstoff enthält. Die Verff. fanden jedoch, daß Karakin sehr stickstoffhaltig ist und, wenn rein, bei 122° schmilzt. Es wird leicht aus einem alkoholischen Extrakte der Kerne gewonnen, indem man den Alkohol unter vermindertem Druck entfernt und den Rückstand aus warmem Wasser umkristallisiert. Karakin, welches die Formel $C_{15}H_{24}O_{15}N_3$ hat, kristallisiert in Blättchen und ist wie Amygdalin nur schwach giftig, wenn es von den Enzymen befreit ist, mit denen es zusammen vorkommt. Ein zweites Glykosid, *Korynokarpin,* kann in kleiner Menge gewonnen werden durch Verdampfen des wässerigen Extraktes unterhalb 50° und durch Extraktion mit Äther. Korynokarpin kristallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei 140° und ist in heißem Alkohol weniger löslich als Karakin.

Apocynaceae.

Über Acocantherin und Acocanthin; von Edwin S. Faust[2]). Nach erfolgter Veröffentlichung seiner Arbeit über das Acocantherin[3]) wurde Verf. erst eine Arbeit von Fraser und Tillie[4]) bekannt, in der sie ein von ihnen aus der aus Ostasien stammenden Acocanthera Schimperi dargestelltes glykosidisches Herzgift mit dem Namen Acocantherin belegt haben. Diese Arbeit veranlaßte den Verf., weitere Versuche zur Gewinnung eines wirksamen kristallinischen Körpers aus dem ihm noch zur Verfügung stehenden Reste (etwa 0,15 g) des von ihm beschriebenen amorphen Acocantherins anzustellen. Nach wiederholtem Lösen des letzteren in Alkohol und Ausfällen desselben durch Zusatz von

1) d. Chem.-Ztg. 1903, 709. 2) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1903, 446. 3) Dies. Ber. 1902, 35. 4) Arch. inter. de Pharmacodyn Bd. V, II. 5; vergl. dies. Ber. 18.

Äther, durch Lösen der zuletzt erhaltenen amorphen Fällung in Wasser und Behandeln der immer noch schwach gelblich gefärbten, wässerigen Lösung mit Tierkohle wurde ein farbloses Filtrat erhalten, aus dem sich beim langsamen Verdunsten des Wassers bei Zimmertemperatur farblose, nadelförmige, zu Rosetten vereinigte Kristalle, die nur unter dem Mikroskop erkennbar waren, ausschieden. Die Menge der so erhaltenen Kristalle betrug 0,024 g. Eine Elementaranalyse war leider nicht ausführbar, doch sprachen die Kristallform und die Wirksamkeit für die Identität mit den von Fraser und Tillie beschriebenen Kristallen. Eine weitere Kristallation gelang nicht. Es scheinen hiernach in der Acocanthera abyssinica Schimperi zwei glykosidische Herzgifte vorzukommen, ein kristallinisches, das Acocantherin und ein amorphes, für das Verf. nunmehr den Namen »*Acocanthin*« vorschlägt.

Der Bontaka-Flachs, eine Gewebsfaser aus Madagaskar, stammt nach Untersuchungen von Henri Jumelle[1]) von *Pachypodium Rutenbergianum* Vatke, einer Apocynee.

Juritz[2]) untersuchte *die Rinde des sogen. Chininbaumes,* welche in Südafrika als »Unijela« bezeichnet wird und von *Tabernaemontana ventricosa* Hochst. abstammt. Es gelang, aus der Rinde ein kristallisirendes Alkaloïd zu isolieren, das bei etwa 200° C. schmilzt. Dasselbe hat einen sehr bitteren Geschmack, löst sich in Chloroform, Alkohol, Benzol, sowie in verdünnten Säuren (ohne Fluorescenz). Die Rinde soll ähnliche therapeutische Eigenschaften besitzen wie die Chinarinde.

Semen Strophanthi. Nach Gehe & Co.[3]) waren die beiden gefragten Sorten Strophantus hispidus und Strophantus Kombé zeitweise nicht oder doch nur in minderwertiger Beschaffenheit erhältlich. Es ist deshalb nur zu empfehlen, dem von Gilg gemachten Vorschlage, den Samen einer anderen Strophanthusart noch officinell zu machen, näher zu treten. Es handelt sich um *Strophanthus gratus (Wall et Hook) Franch.,* der im ganzen Verbreitungsgebiete des Strophantus hispidus, also an der Westküste Afrikas vom Senegal bis zum Congo, vorkommt. In Südkamerun nennen die Eingeborenen die Früchte Enaeé; sie treiben lebhaften Handel damit und benutzen die Samen als Pfeilgift. Der Same unterscheidet sich wesentlich von allen anderen Strophanthusarten durch das Fehlen jeglicher Behaarung. Das aus ihm isolierte Glykosid ist kristallinisch, während die anderen bekanntlich nur amorphes liefern. Klinische Versuche, die allerdings gerade dieser Verschiedenheit wegen nötig sind, befinden sich im Gange.

Araliaceae.

Über die Kultur der Ginsengwurzel, namentlich in Amerika, berichtete John R. Jackson[4]) und wies darauf hin, daß der-

1) Ann. des Scienc. botan. 1902, 213. 2) Chem. and Drugg. 1902, 482.
3) Gehe & Co., Dresden, Geschäftsber. 1903, April.
4) Pharm. Journ. 1903, 785.

selben in China auch heute noch eine große Heilkraft zugeschrieben wird. Sie wird in großen Mengen aus der Mandschurei und Korea nach China eingeführt. In Nord-Amerika hat man ebenfalls Anbauversuche mit Panax quinquefolium s. Aralia quinquefolia gemacht, und man glaubt, daß ihre Kultur nicht unlohnend sei.

Vorläufige Untersuchung von Kilangit, einem Fischgift; von H. Weefers-Bettink und J. L. Heyl[1]). Unter dem Namen »Kilangit« ist im Indischen Archipel bei den Eingeborenen ein Fischgift im Gebrauch, worunter vermutlich nicht immer dieselbe Pflanze verstanden wird. Greßhoff gibt als Stammpflanze Polysicos nodosa Forst. (Araliaceae) an. Die in der Residenzschaft Madiven als »Davn djliroe« bekannten Blätter rühren wahrscheinlich von derselben Pflanze her. Zum Gebrauche werden die Blätter gepulvert, mit Holz(Knochen)asche gemischt und in den Fluß geworfen, um die Fische zu betäuben. Das Untersuchungsmaterial war grobes Pulver, daher nicht festzustellen, ob die Blätter von oben genannter Pflanze herrühren. Das mit dem Pulver geschüttelte Wasser schäumte stark, was auf Anwesenheit von Saponin hinwies. Die chemische Untersuchung ergab Abwesenheit von Alkaloïden, dagegen die Gegenwart eines Saponins. Das Resultat der einschlägigen Versuche war ein hellgelbes Pulver, welches auf die Fische dieselbe physiologische Wirkung ausübte, wie das ursprüngliche Blattpulver. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltete sich dasselbe in einen wasserlöslichen, Fehlingsche Lösung reduzierenden Zucker und in wasserunlösliches Sapogenin. Mit Schwefelsäure entstand eine purpurne Färbung, die durch Bromdämpfe in violett überging. Blutkörperchen wurden in einigen Sekunden aufgelöst. Die Stengel, welche besonders untersucht wurden, schienen frei von Saponin zu sein.

Aristolochiaceae.

Radix Aristolochiae cymbiferae. Von Aristolochia cymbifera. Familie: Aristolochiaceae. Heimat: Brasilien, Paraguay. Vulg. Bez.: Raiz Mil-homeno, Jarrinha, Guaco (?). Diese Pflanze, welche in ihrer Heimat im allgemeinen wie Aristolochia serpentaria, ferner innerlich gegen typhöse Fieber, Hysterie, Chlorosis, sowie äußerlich bei chronischen Geschwüren angewandt wird, hat L. Butte physiologisch und therapeutisch geprüft und gefunden, daß sie u. a. eine Lähmung der sensiblen Nervenzentren hervorzurufen im stande ist. Der innerliche wie äußerliche Gebrauch der Droge ist daher bei allen Krankheiten indiziert, in denen die sensiblen Nervenzentren gereizt sind. Zu erwähnen ist noch, daß in Frankreich seit kurzem unter dem Namen »Nisaméline« ein Guakopräparat in den Handel kommt, dessen innerlicher und äußerlicher Gebrauch bei Neuralgien und zur Bekämpfung des Juckreizes empfohlen wird[2]).

1) Pharm. Weekbl. 1903, No. 29.
2) E. Merck, Bericht über das Jahr 1902.

Aurantiaceae.

Über das Vorkommen von Citrusarten in Ostindien machte Heinr. Haensel[1]) folgende Angaben: Indien besitzt einige große Citrusarten, die in anderen Ländern unbekannt sind. Eine derselben heißt Gulgul und kommt in Lahor in überwiegender Menge vor. Es ist dies eine Spielart von 30 cm Umfang, mit feiner Haut und sehr reichlicher Fruchtsäure. Eine andere findet man in Nynee Tâl (Himalaya), wo sie unter dem Namen Zitrone von Kumaon bekannt ist; sie hat einen Umfang von 32½ cm, besitzt eine ziemlich dicke Haut und ist sehr saftreich. In Pondichéry kultivieren die französischen Pflanzer eine gute Abart, die hier Zitrone heißt und sich von dem Zitronenbaum der Mittelmeerküste nicht unterscheidet. Danach scheint es also, als ob bei sachgemäßer Kultur geeigneter Citrusarten sich eine industrielle Verwendung der Früchte recht wohl in Indien herbeiführen ließe.

Das fette Öl der Zitronenkerne enthält nach W. Peters und G. Frerichs[2]) Glyzerinester der Ölsäure, Linolsäure, Palmitin- und Stearinsäure, sowie Linolen- und Isolinolensäure.

Berberidaceae.

Über Podophyllin oder das Podophyllumharz. Das Podophyllin kann aus der Wurzel von Podophyllum auf verschiedene Weise dargestellt werden; es wird aus dem weingeistigen Auszug entweder durch reines oder durch mit Salzsäure angesäuertes Wasser oder durch etwas Salzsäure und 5 % Alaun enthaltendes Wasser abgeschieden. Das erstere Verfahren wird vom Deutschen Arzneibuche, das zweite von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten vorgeschrieben. Nach den Untersuchungen von H. J. Lohmann[3]) ist es durchaus nicht gleichgültig, welches Verfahren man einschlägt; die Ausbeute beträgt nach dem zweiten Verfahren mehr als das Doppelte, nach dem dritten das Vierfache von der nach dem ersten Verfahren. Das Produkt sieht bei 1. fast weiß, nach 2. lichtbraun, nach 3. aber grünlich gelb aus. Nr. 1 und 2 lösen sich in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, Nr. 3 aber nur zu 85 %; letzteres enthält beträchtliche Mengen Aluminium. Lohmann hält den Namen »Podophyllin«, da die Substanz weder ein Alkaloïd, noch ein Glykosid, sondern ein Harz ist, für inkorrekt; die Bezeichnung »Podophyllumharz« wäre besser am Platze. Für die Darstellung sei zu beachten, daß die frische Droge kein Harz enthält; es empfiehlt sich der besseren Ausbeute wegen die Wurzel vor der Blüte der Pflanze zu sammeln und erst nach zweijährigem Lagern auf Harz zu verarbeiten.

Mitteilungen über das Harz von Podophyllum-Rhizomen machte D. B. Dott[4]). Untersucht wurden vergleichsweise Podophyllum

---

1) Heinr. Haensel, Pirna, Geschäftsbericht 1902, 4. Quartal.
2) Arch. d. Pharm. 1902, 659. 3) Vortrag, gehalten auf der 51. Jahresversammlung der Amer. Pharmac. Association; d. Pharm. Ztg. 1903, 842.
4) Pharm. Journal, März 1903, No. 1709; d. Pharm. Ztg. 1903, 343.

peltatum und Podophyllum emodi. Bekannt ist ja, daß das sog. Podophyllin aus mehreren Komponenten besteht, von welchen Podophyllotoxin sehr giftig ist und die Wirksamkeit des Harzes bedingen soll. Behandelt man dies Podophyllotoxin mit ammoniakalischem Wasser, so erhält man zwei weitere Komponenten, das giftige Picropodophyllin und Podophyllinsäure. Die von verschiedenen Autoren beobachteten Schwankungen im Harzgehalt von 1,6—6,6 % werden so erklärt, daß die frische Wurzel überhaupt kein Harz enthält, das sich erst beim Trocknen und Lagern entwickelt und seinen Höchstgehalt nach zwei Jahren erreicht. Hierauf, also auf das verschiedene Alter der Rhizome, seien auch die verschiedenartigen Resultate im Harzgehalt zurückzuführen. Man glaubte nun, in dem Harz des Rhizomes von Podophyllum emodi nicht nur einen gleichwertigen, sondern sogar besseren Ersatz für das aus Podophyllum peltatum gewonnene Podophyllin gefunden zu haben, da man das erstere für wirksamer hielt. Dies letztere hat sich jedoch nicht bestätigt. Die britische Pharmakopöe fordert Unlöslichkeit des Harzes in ammoniakalischer Lösung; diese Forderung wird von Podophyllum peltatum erfüllt, während Podophyllum emodi eine gelatinöse Masse liefert. Diese letztere nun auf einem Filter gesammelt und mehrere Male mit ammoniakalischer Lösung gewaschen, hinterläßt mehr als die Hälfte unlöslicher Substanz. Durch Trocknen erhält man einen amorphen Körper, der sich weder in verdünnten Alkalien noch Säuren löst, auch Lackmuspapier nicht rötet. Er löst sich zwar schwer aber vollkommen in Äther, leicht in Chloroform und Aceton, auf welche Weise man weiße Kristalle in einer Ausbeute von ca. 3,75 % des Rhizomes erhält, die als Picropodophyllin erkannt und nachgewiesen wurden. Wenn nun auch noch die Frage unentschieden ist, ob das Picropodophyllin fertig in dem Harz von Podophyllum emodi enthalten ist oder ob es sich erst durch die Behandlung mit Ammoniak bildet, so ist doch das erwiesen, daß die gelatinöse Masse, die man auf obige Weise aus dem Harz von Podophyllum emodi erhält, beinahe vollkommen aus einem Gemisch besteht, das die Eigenschaften des Picropodophyllins besitzt und daß sie nicht in derselben Form in Podophyllum peltatum enthalten ist.

Untersuchung von Podophyllin; von Russel Bennet[1]). Der Verf. hat beobachtet, daß die im Handel befindlichen Podophyllinmarken bei weitem nicht alle in Weingeist löslich sind. Er führt dieses Verhalten auf die verschiedene Gewinnungsweise des Podophyllins zurück; man scheidet dasselbe mit Alaunlösung aus, andere benutzen salzsäurehaltiges Wasser, wieder andere extrahieren das Podophyllin mit schwacher Natronlauge und fällen es dann mit stark verdünnter Schwefelsäure. Er hat bei 10 Sorten Podophyllin die Löslichkeit in 90 %igem Weingeist und in Äther, sowie den Aschengehalt bestimmt und besonders auch die Farbe der Lösung beobachtet mit folgenden Ergebnissen:

1) Brit. and Col. Drugg. 1903, 169.

No. der Probe	Löslichkeit in 90%igem Weingeist %	Löslichkeit in Äther %	Aschengehalt %	Farbe der Lösung
1	80	77,5	2,31	orange
2	84	76,2	2,73	gelb
3	90	73,1	2,90	hellgelb
4	93	71,52	2,10	hellorange
5	95	73,0	0,75	"
6	90	70,0	1,43	bräunlichorange
7	94	68,0	1,64	dunkelgelb
8	88	69,0	1,90	orangebraun
9	90	74,0	1,39	tief orangebraun
10	86	76,0	1,75	orangebraun

Die verschiedene Farbe der Lösung ist nach Bennets Ansicht teils von der Temperatur bei der Bereitung, teils von dem Lufteinflusse beim Trocknen des Podophyllins abhängig.

Epimedium alpinum, deren Blätter als giftwidriges und schweißtreibendes Mittel von den Alpenbewohnern gebraucht werden, hat Em. Senft[1]) botanisch und mikroskopisch näher beschrieben.

Betulaceae.

Über die Verfälschung des Birkenteers; von E. Hirschsohn[2]). Birkenteer wird oft mit Tannenteer vermengt und sind die billigeren Sorten fast immer Gemenge beider Teere. Zum Nachweis schlug Hirschsohn bereits früher vor, die Petrolätherlösung (1 : 20) mit einer wässerigen Kupferacetatlösung (1 : 1000) zu schütteln. Tannenteer enthält Harzsäuren, die mit Kupfer in Petroläther leicht lösliche Salze bilden und dadurch die Petrolätherlösung schön grün färben. Ein weiteres Erkennungsmittel des Tannenteers beruht auf dem Vorkommen von Furfurol im Tannenteer. Zum Nachweis des letzteren versetzt man Teerwasser (1 : 10) mit einigen Tropfen Anilin und fügt Salzsäure hinzu. Bei Anwesenheit von Tannenteer (auch Espenteer) entsteht eine rote Färbung. Verf. beobachtete bei einigen Birkenteeren ein recht niedriges spezifisches Gewicht, dieselben mußten demnach mit spezifisch leichteren Körpern versetzt sein. Als solche kommen Naphtaprodukte, z. B. Massut, in Betracht. Birkenteer mit solchem versetzt löste sich nicht klar in Aceton, eine Eigenschaft, die auch den Birkenteeren mit niedrigem spezifischem Gewicht zukam. Bei der Prüfung des Birkenteeres empfahl Verf. außer der Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Abwesenheit von Tannenteer, noch einen Löslichkeitsversuch mit Aceton anzustellen, da reiner Birkenteer sich darin vollkommen löst.

1) Pharm. Praxis 1902, No. 7.
2) Pharm. Centralh. 1903, 845.

Bignoniaceae.

Über die Säuren von Bignonia catalpa von A. Piutti und E. Commanducci[1]). Vor 17 Jahren isolierte S. Sardo aus den Früchten von Bignonia catalpa eine Säure $C_{14}H_{14}O_6$, die er Catalpsäure nannte und für ein Isomeres der Hydrocardensäure hielt, die sich von der ihr nahe stehenden Ipecacuanhasäure durch einen Mindergehalt von 1 Mol. H_2O und 1 Atom H unterscheidet. Die von den Verff. wieder aufgenommene Untersuchung ergab indessen, daß die Catalpsäure nichts anderes als p-Oxybenzoesäure ist. Außerdem enthielten die vor der völligen Reife gesammelten Schoten eine Verbindung von p-Oxybenzoesäure und Protokatechusäure $C_7H_6O_3 . C_7H_6O_4 . 2H_2O$ vom Schmelzpunkt 188—190°, deren Bildung bereits von Hlasiwetz und Barth bei der Kalischmelze von Benzoeharz oder Drachenblut beobachtet worden ist. Es ist z. Z. noch nicht sicher, ob sich diese Oxysäuren frei oder gebunden in der Frucht finden. Die von den Verff. befolgte Extraktionsmethode (mit siedendem, schwefelsäurehaltigem Wasser) und die Auffindung größerer Mengen von Glukose in der Mutterlauge lassen darauf schließen, daß diese Säuren in Form von Glukosiden in den Früchten enthalten sind.

Burseraceae.

Trichloracetal-Chloralhydrat, ein Reagens auf Myrrhe; von Ed. Hirschsohn[2]). Zum Nachweise von Herabol-Myrrhe benutzte Verf. ein Reagens, das auf folgende Weise dargestellt wird. Man bereitet sich zuerst nach dem Verfahren von Byasson Trichloracetal, indem man in 75%igen Alkohol, wenn möglich im Sonnenlichte, so lange Chlorgas einleitet, bis Trübung eintritt und sich beim Stehen zwei Schichten bilden. Die untere Schicht wird abgetrennt und mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt. Aus der oberen Schicht läßt sich noch eine Portion des Präparates gewinnen, wenn man sie mit dem dreifachen Volumen Wasser mischt. Das so erhaltene Trichloracetal wird zur Entfernung noch vorhandener Säure mit gebrannter Magnesia geschüttelt und filtriert. Das Präparat reagiert frisch neutral, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Schon nach kurzer Zeit tritt saure Reaktion ein und die Eigenschaft an der Luft zu rauchen. Zur Darstellung des Reagens löst man nun durch Erwärmen in einem Gewichtsteil Trichloracetal vier Gewichtsteile Chloralhydrat. Man erhält eine sirupdicke Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht und mit der kleinsten Menge Herabol-Myrrhe (nicht Bissabol) eine prachtvolle violette Färbung gibt. Soweit die Beobachtungen des Verf. reichen, gibt kein anderes Harz oder Gummiharz eine solche Reaktion. Das Reagens ist recht haltbar, denn Mischungen, die vor drei Jahren dargestellt wurden, geben auch jetzt noch gute Reaktionen.

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 615.
2) Pharm. Zentralh. 1903, 809.

Die Löslichkeit von ungeschmolzenem und geschmolzenem *Olibanum* in den verschiedensten Lösungsmitteln stellte K. Dieterich [1]) fest.

Das Carana-Elemi von Protium Carana (Hnmb.) L. March wurde von A. Tschirch und Otto Saal [2]) untersucht. Das Harz trug die Bezeichnung: Resine de Carâna du Protium Carana, gesammelt 1887 von M. A. Gaillard bei San Fernando de Atabapo (Venezuela). Es war in Hanflappen gewickelt und mit Bast umschlungen. Die äußere Schicht war ziemlich hart, die innere halbweich; die Färbung grünlich gelb. Der Geruch erinnerte an Fenchel, Dill und Zitronenöl. Die chemische Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen: Das Carana-Elemi liefert beim Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat: amorphe Isocareleminsäure, $C_{40}H_{56}O_4$, Schmp. 75°; mit Sodalösung: kristallisierte Careleminsäure, $C_{40}H_{56}O_4$, Schmp. 215°, und amorphe Careleminsäure, $C_{37}H_{56}O_4$, Schmp. 120°. — Das Caramyrin ist mit dem aus anderen Elemisorten isolierten Amyrinen identisch, Schmp. 175°, jedoch optisch inaktiv. — Das ätherische Öl ist farblos, angenehm riechend, destilliert in der Hauptmenge bei 170—172°. — Das Careleresen, ein gegen Alkalien beständiger, amorpher Körper, besitzt die Formel $C_{27}H_{40}O_2$, Schmp. 75—77°. Bryoidin schien vorhanden zu sein, es ließ sich jedoch nicht isolieren.

Mit verschiedenen Mustern von *Mekkabalsam* stellte E. Hirschsohn [3]) Löslichkeitsversuche in einer Reihe von Lösungsmitteln an.

Cactaceae.

V. Harley [4]) wies nach, daß das *Gummi der Opuntia vulgaris* hauptsächlich Araban und Galaktan enthält. Es nähert sich in seinen Eigenschaften sehr dem Traganth. Die Lösungen dieser Gummiart sind noch zähflüssiger als die des Traganths, rechtsdrehend: $\alpha_D = +35°$. Beim Kochen der Lösung tritt anscheinend Hydrolyse ein unter Abnahme des Drehungsvermögens.

Caesalpiniaceae.

Balsamum Copaivae. Caesar und Loretz [5]) haben sich in diesem Jahre wieder eingehender mit der Prüfung einer größeren Anzahl direkt importierter reiner Originalbalsame sowie der handelsüblichen geklärten Sorten beschäftigt und sind dabei, wie auch früher schon, zu dem Resultat gekommen, daß die in das D. A.-B. IV aufgenommene Bestimmung der Verseifungs- und Säurezahl zum Nachweis der üblichen Verfälschungen absolut keinen Anhalt bietet. Die Löslichkeit des Kopaiva-Balsams in Petroläther ist auch bei notorisch reiner Ware nur bis zu gewisser Grenze eine klare, in beliebigem Verhältnis tritt hierbei durchweg eine Trübung

1) Helfenberg. Annal. 1902; Apoth.-Ztg. 1903, 555. 2) Arch. d. Pharm. 1903, 149. 3) Pharm. Centralh. 1903, 33. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1902, 193. 5) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1903, Sept.

und Ausscheidung von Flocken ein. Es ist deshalb zum mindesten notwendig, daß das Löslichkeitsverhältnis des Balsams zu Petroläther genau vorgeschrieben wird und würde 1 + 1 eine erfüllbare Forderung sein. Auch für die Löslichkeit in Amylalkohol bedarf es einer genauen Feststelllung des Verhältnisses. Die besten Resultate ergaben neben der Bestimmung des spezifischen Gewichts immer noch die Bosettische Ammoniakprobe, und Kopaivabalsame, welche diese Probe einwandsfrei aushalten, sind zweifelsohne als die besseren resp. reineren Handelssorten anzusehen.

Über entharzte Sennesblätter berichtete A. Kremel [1]). Es waren Versuche angestellt worden, indem einmal die Sennesblätter (Alexandriner und Tinnevelly) mit Wasser, dann mit 70- oder 90%igem Weingeist ausgezogen, und die Ergebnisse mit einander verglichen wurden. Hierbei wurde auch die Dauer der Mazeration und die Menge des Extraktionsmittels berücksichtigt. Für die Praxis wurde als günstigstes Verhältnis die fünffache Menge 90%igen Weingeistes, um die Blätter zu entharzen, gefunden. Obwohl in keinem Arzneibuche entharzte Sennesblätter aufgeführt sind, wird vom Verf. folgende Prüfung vorgeschlagen. Zerkleinerte Sennesblätter werden mit der zehnfachen Menge Wasser zwei Tage lang mazeriert, dann filtriert und von dem Filtrat eine bestimmte Menge auf dem Wasserbade bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Menge des Trockenextraktes beträgt bei entharzten Blättern 5—6% und darf 7% nicht übersteigen. Nicht entharzte Blätter geben eine doppelt so große Menge Trockenrückstand.

Als Bestandteil des unreifen Johannisbrotes hat L. Rosenthaler [2]) durch Ausziehen der unreifen Früchte von *Ceratonia Siliqua L.* mit weinsäurehaltigem Weingeist und Perforation der wässerigen Lösung des vom Weingeist befreiten Extraktes mit Chloroform einen kristallinischen Körper, der jedenfalls mehrere Phenolgruppen enthält, aufgefunden; in dem Chloroform, aus dem sich diese Kristalle ausgeschieden hatten, war ferner eine Substanz enthalten, die mit einigen Alkaloïdreagenzien Fällungen gab. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Cannabineae.

Den wirksamen Bestandteil des Haschisch hatten Wood, Spivey und Easterfield in einer Fraktion des im Vakuum destillierten alkoholischen Auszugs gefunden, aber das in Form kristallinischer Derivate aus dieser Fraktion isolierte Cannabinol war unwirksam. Es ist nun Fränkel [3]) gelungen, durch fraktionierte Destillation des Petrolätherextraktes unter 0,5 mm Druck eine wirksame Fraktion zwischen 210° und 240° C. zu isolieren. Aus dieser wurde durch Behandlung mit Alkohol ein Paraffin abgeschieden, und es hinterblieb nach wiederholter Destillation eine

1) Pharm. Post 1902, No. 46; d. Pharm. Centralh. 1903, 123.
2) Arch. d. Pharm. 1903, 616.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 161; d. Pharm. Centralh. 1903, 616.

Fraktion von konstantem Siedepunkt 215° C. (0,5 mm). Diese Substanz nennt Verf. nun *Cannabinol* und jene von den anderen Forschern erhaltene *Pseudocannabinol*. Die wirksame Substanz ist ein schwachgelber, an der Luft sich verfärbender Sirup von der Zusammensetzung: $C_{21}H_{30}O_2$, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Eisessig und Petroläther. Die Eisessiglösung färbt sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell grün für durchfallendes und rot für auffallendes Licht. Auf Zusatz von kaustischem Kali wird die Färbung burgunderrot. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung, Millons Reagens beim Kochen intensive Rotfärbung. Die Substanz ist ein einwertiges Phenol, das zweite Sauerstoffatom scheint einer Aldehydgruppe anzugehören, wie aus der Reduktion von Mannitkupferlösung und Bildung von Silberspiegel hervorgeht. Bei Hunden erzeugt das Cannabinol vom Magendarmkanal aus oder in Rauchform eingeatmet, aber nicht durch subkutane Injektion, Rauschzustände, neben Polyurie, und in einem Falle ungemein vermehrte Speichelsekretion. Große Dosen bewirken ein Erregungsstadium. Gewöhnung tritt rasch ein, das Leben der Versuchstiere wurde niemals gefährdet. Das Stoffwechselprodukt wird an Glykuronsäure gebunden im Harne ausgeschieden, konnte aber nicht isoliert werden. Es wurde versucht, dieselbe Substanz aus einheimischer Cannabis sativa zu gewinnen. Diese gibt aber an Petroläther sehr wenig Harz ab, das in Mengen von 1 g keine Wirkung zeigt.

Celastraceae.

Cortex Rabelaisiae philippinensis. Die Ungewißheit, welche über die botanische Abstammung dieser Droge herrschte, ist mittlerweile durch die Untersuchungen von W. G. Boorsma[1]) beseitigt worden. Nach diesem Autor muß als sicher angenommen werden, daß die, ein glykosidisches Herzgift enthaltende philippinische Pfeilgiftrinde, welche von Plugge und anderen unter dem Namen Rabelaisia (Lunasia) beschrieben wurde, von der Celastracee *Lophopetalum toxicum* Loher abstammt.

Compositae.

Giftigkeit der Arnikablüten. Der innerliche Genuß von Arnikablüten-Aufguß ist keineswegs ungefährlich. So berichtete Leibholz[2]) von einer schweren Vergiftung, welche sich ein Mädchen durch eine Abkochung von 20 g Flores Arnicae zugezogen hatte. Das Mittel war derselben als Abortivum empfohlen worden und hatte den Zweck vollständig erfüllt. Vermutlich hatte das nicht ungefährliche Arnicin diese Wirkung hervorgerufen.

Ferdinand Jean[3]) hat verschiedene Proben *Insektenpulver*

1) Bericht von E. Merck 1902. 2) Deutsch. Med.-Ztg. 1902, 1062; Pharm. Centralh. 1903, 186. 3) Ann. Chim. analytique 1903, 285.

analysiert. Die typische Probe wurde von ihm selbst gepulvert. Eine Probe (No. 1) war mit Bleichromat verfälscht und enthielt fremde Holzbestandteile. Er fand folgende Werte:

No.	Selbst gepulvert	1	2	3	4
Asche	8,9%	7,5%	10,0%	8,7%	9,0%
Säure (als H_2SO_4)	1,0 „	1,0 „	1,1 „	0,6 „	1,0 „
Alkohol-Äther-Extrakt	24,0 „	24,9 „	30,5 „	21,9 „	24,4 „
Harze	9,3 „	8,0 „	13,8 „	9,4 „	11,1 „
Wasserlösliches	14,7 „	16,9 „	16,7 „	12,5 „	12,3 „
Jodzahl	3,9 „	7,7 „	5,2 „	3,1 „	5,8 „

Anthesterin. F. Klobb[1]) hat aus den Blütenbüscheln der römischen Kamille einen Phytosterinkörper gewonnen und erhielt aus 1 kg Blüten 2,4—2,7 g. Das Anthesterin stellt ein weißes Pulver dar, welches bei 221—223° C. schmilzt und die chemische Formel $C_{28}H_{48}O$ hat. Man gewinnt dasselbe durch 15—20 Tage lange Mazeration der Blüten in Petroläther bei 35—37° C.

Vor einigen Jahren machte T. S. Dymond die Mitteilung, daß er in käuflichem Extrakt von *Lactuca virosa* sowie in einer Varietät von *Lactuca sativa* und in einer getrockneten blühenden Pflanze von *L. virosa* Hyoscyamin aufgefunden habe. J. O. Braithwaite und H. E. Stevenson[2]) haben bei eingehenden Untersuchungen *kein mydriatisch wirkendes Alkaloïd in Lactuca virosa,* die sie zu Hale End und Chingford selbst sammelten, nachweisen können.

Bestandteile der Parakresse. Die Parakresse, Spilanthes oleracea Jacquin, bekannt durch das aus ihr dargestellte, in Deutschland im Jahre 1835 durch Hufeland eingeführte Odontalgicum »Paraguay-Roux«, ist von Gerber[3]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Aus dem trockenen Kraut gewann derselbe durch Perkolation 3,19—3,4 % ätherisches Extrakt, aus diesem 0,1—0,2 % des trockenen Krautes ätherisches Öl. Dieses hatte das spez. Gewicht 0,847 bei 16°, drehte den polarisierten Lichtstrahl + 1,85°, reagierte schwach sauer und zeigte den scharfen Geschmack des Krautes. Bei der Vacuumdestillation gingen 84,4 % bei 145—155° und 35 mm Druck über. Diese wenig riechende und fast geschmacklose Fraktion erwies sich als ein Kohlenwasserstoff »Spilanthen« von der Formel $C_{15}H_{30}$. In dem vom ätherischen Öl befreiten ätherischen Perkolat fand Verf. als Träger des scharfen Spilanthes-Geschmackes das Spilanthol: $C_{37}H_{64}N_2O_3$, aus dem er eine freie Base: $C_4H_{11}N$, aber kein Pyrrolidin oder Piperidin isolieren konnte. Ferner enthält die Parakresse Phytosterine vom Schmelzpunkt 132—133° und nicht unerhebliche Mengen Salpeter.

Unter dem Namen »*Rosmarin*« ist nach Hockauf[4]) in Obersteiermark ein immergrüner, buschiger Halbstrauch *Santolina Chamaecyparissus*, eine Komposite als Abortivmittel bekannt. Die

1) Apoth.-Ztg. 1903, 36. 2) Pharm. Journ. 1903, 148.
3) Archiv der Pharm. 1903, 270. 4) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1903, 81.

Pflanze ist seit altersher als Heilpflanze verwendet worden und war als Herba Santolinae oder Herba Abrotani montani offizinell. Man benutzte das Kraut als Mittel gegen Bleichsucht und gegen Würmer. Weiterhin gibt Hockauf als *Verfälschungen des Insektenpulvers* an: Blütenkörperchen verschiedener Chrysanthemum-Arten (Chrysanthemum Leucanthemum, corymbosum, inodorum, indicum), verschiedener Anthemis-Arten (Anthemis arvensis, tinctoria, Cotula etc.) sowie *Helichrysum italicum*. Letztere hat Verf. ausführlich beschrieben und gab Anleitungen zum mikroskopischen Nachweis der gepulverten Blütenkörperchen.

Convolvulaceae.

In einem Vortrage »Kolonialwirtschaftliche Mitteilungen« wies Bernegau[1]) u. a. auf die Wichtigkeit der *Kultur der Süßkartoffel (Batate) und die Darstellung von Süßkartoffelmehl hin.* Die süßen Kartoffeln, welche von den Azoreninseln bezogen waren, wurden zuerst geschält, dann geraspelt, einige Minuten gedämpft, darauf im Heißluftkanal getrocknet. Die getrockneten süßen Kartoffeln wurden dann gemahlen. Die Analyse dieses Süßkartoffelmehls ergab: Stärke 42,20 %, lösliche Kohlehydrate 39,60 % (darunter Zucker als Dextrose 19,80 %), Rohfaser 2,64 %, Gesamtstickstoff 0,778 % (entsprechend Eiweiß 3,99 %), Fett 0,55 %, Asche 3,65 %. Mit dem Mehle wurden Backversuche angestellt. Aus gleichen Teilen Batatenmehl und Weizenmehl wurden sehr schmackhafte Kakes hergestellt. Verf. ist der Ansicht, daß, wenn sich die Süßkartoffel in Deutschland akklimatisiert und sich das Süßkartoffelmehl neben Getreidemehl in der Küche, dem Bäckereigewerbe und als Viehfutter einführt, eine allmähliche Gesundung der deutschen Kartoffelkultur zu erwarten ist. Anbauversuche sollen in Süddeutschland vorgenommen werden.

Beiträge zur Kenntnis einiger medizinisch wichtiger Convolvulaceenharze; von G. Weigel[2]). Die Harze gewisser, nicht auf europäischem Boden wachsender Convolvulaceen haben infolge ihrer abführenden Wirkung als Arzneimittel Bedeutung erlangt; es sind dies in der Hauptsache die Harze der Jalapenknolle und der Skammoniumwurzel. Seit kurzem hat sich noch das Harz der Orizabawurzel von Ipomoea orizabensis hinzugesellt, das in seiner Wirkung dem Skammoniumharz gleichkommt. Verf. hatte im vergangenen Jahre[3]) Gelegenheit, eine beträchtliche Anzahl von Durchschnittsproben verschiedener Sendungen von Tubera Jalapae auf ihren Harzgehalt zu untersuchen. Dieser schwankte zwischen 4,6 und 23,2 % der rohen Ware. Von 55 Mustern hatte 1 einen Harzgehalt von über 20 %, 28 einen Gehalt von 12—18 % und die übrigen durchschnittlich 8—10 %. Schon am Äußeren kann man die Qualität der Ware meistens erkennen. Die kleinen, rund-

1) Vortrag, gehalten auf der deutschen Naturforscherversammlung zu Cassel; d. Apoth.-Ztg. 1903, 682. 2) Pharm. Centralh. 1903, 789.
3) Dies. Bericht 1902, 45.

lichen bis birnenförmigen Knollen bilden die harzarme, die großen, gefurchten, vielfach auch gespaltenen Knollen die harzreiche Ware. Zur Bestimmung des Harzgehaltes benutzt Verf. folgendes Verfahren: 5 g mittelfeines Jalapenpulver wird mit ungefähr dem gleichen Volumen gewaschenen Sandes gemischt und in einem Erlenmeyerschen Kolben mit 50—60 ccm 96%igem Alkohol übergossen. Das Gemisch wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine reichliche Stunde im gelinden Kochen erhalten, die Harzlösung in ein genau gewogenes Becherglas von 150 ccm Inhalt filtriert und der Rückstand mit heißem 96%igem Alkohol auf dem Filter nachgewaschen, bis das ablaufende Filtrat kaum noch gelb gefärbt erscheint. Hierzu sind nochmals etwa 30 ccm Alkohol erforderlich. Der Alkohol wird nun im Wasserbade verjagt, der Harzrückstand mit heißem Wasser übergossen und durch anhaltendes Umrühren mit dem Glasstabe ausgewaschen. Nachdem sich das Wasser abgekühlt und das Harz zu Boden gesetzt hat, gießt man ersteres vorsichtig ab und trocknet letzteres in üblicher Weise bis zum gleichbleibenden Gewichte. Das Skammoniumharz wird jetzt meist nicht mehr aus Kleinasien als solches bezogen, sondern aus der Wurzel analog dem Jalapenharz durch Extraktion mit Alkohol hergestellt. Der Harzgehalt der eingeführten Wurzeln betrug im vergangenen Jahre durchschnittlich 9,5—10%, er schwankte zwischen 5,5 und 12,3%. Seit vorigem Jahre kommt die Wurzel einer dritten Convolvulacee in den Handel, und zwar Radix Orizabae, die von den Händlern als »Radix Scammoniae mexicana« bezeichnet wird. 14 Durchschnittsproben verschiedener Sendungen enthielten 6,4—22,2% Harz. Niedrige Ausbeuten ergaben nur drei Partien, und zwar 6,4, 6,6 und 7,3%; die übrigen enthielten durchschnittlich 17—18% Harz, welches als Ersatz für Skammoniumharz Verwendung findet. Einige Versuche über die Löslichkeit der drei Harze in Äther, die in der Weise ausgeführt wurden, daß je 2,5 g Harz mit Sand fein verrieben und im Soxhlet mittels Äther bis zur Erschöpfung ausgezogen wurden, ergaben, daß Skammoniumharz 80,40, Orizabaharz 82,12 und Jalapenharz 5,56% ätherlösliche Bestandteile enthalten.

Prüfung der Tubera Jalapae; von B. Lyons[1]).

Das Rhodiser Holz; von Rud. Müller[2]). Verf. hat zahlreiche Proben von Rosenholz einer eingehenden mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Als die Stammpflanze des echten Rosenholzes ist *Convolvulus scoparius L.* anzusehen. Aus dem Holze dieser Pflanze konnten Schimmel & Co. das Rosenholzöl gewinnen. Ob *Convolvulus floridus* und *Convolvulus canariensis*, welche beiden Arten neben der erstgenannten als Stammpflanzen des Rosenholzes in der Literatur aufgeführt werden, auch tatsächlich als solche gelten können, läßt sich auf Grund anatomischer Untersuchungen allein nicht entscheiden. Es ist Verf. nicht bekannt, ob das Holz allein, oder ob Holz und Rinde bei der Ge-

1) Pharm. Review 1903, No. 2. 2) Pharm. Post 1903, 566.

winnung des Öles verwendet werden. Ist ersteres der Fall, dann kann die mikroskopische Untersuchung schon deshalb kaum einen Aufschluß geben, weil das ätherische Öl (oder wenigstens die Muttersubstanz desselben) als allgemeiner Zellinhalt in den Elementen des Holzes vorhanden angesehen werden müßte, und es fraglich erscheint, ob sich das Vorhandensein desselben im Holze der einen oder anderen Art durch mikrochemische Reaktionen nachweisen bezw. ausschließen läßt. Sollte aber auch die Rinde Verwendung finden, dann könnte der in den Sekreträumen befindliche milchsaftähnliche Inhalt als Muttersubstanz des ätherischen Öles angenommen werden. Auf Grund der Tatsache, daß dieser sich bei allen drei Arten mikrochemisch gleich verhält, dürfte dann die Vermutung ausgesprochen werden, daß auch Convolvulus floridus und Convolvulus canariensis als Stammpflanzen gelten könnten. Letztere Annahme vorausgesetzt, würden aber noch mehrere andere Convolvulus-Arten als Stammpflanzen für das Rosenholzöl zu bezeichnen sein. Daß viele in Sammlungen befindliche »Rosenhölzer« diese Bezeichnung fälschlich führen, zeigen die mitgeteilten Untersuchungen, indem unter 15 Proben nur 5 sicher von Convolv. scoparius stammen, weitere 5 zwar zur Gattung Convolvulus gerechnet werden müssen, jedoch von anderen Arten kommen, alle übrigen aber anderen Familien angehören.

Cornaceae.

Über ein neues Glukosid, das Aucubin, gewonnen aus den Samen von Aucuba japonica L.; von Em. Bourquelot und H. Hérissey [1]). Nach den Mitteilungen von Champenois [2]) enthalten die Samen von Aucuba japonica außer dem Glukosid Aucubin eine beträchtliche Menge Rohrzucker. Die Gegenwart des letzteren ist für die Isolierung des Aucubins sehr störend. Es gelang den Verff. jedoch, diese Schwierigkeit zu überwinden, indem sie den Rohrzucker durch Bierhefe vergoren und so entfernten. Das Aucubin bildet farblose, lange, büschelförmig gruppierte Kristalle, die bei 181° (korr.) schmelzen, einen schwach bitteren Geschmack besitzen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol, vor allem in der Hitze leicht löslich sind und ein spezifisches Drehungsvermögen von $\alpha[D] = -173{,}1°$ (0,741 g gelöst in 25,07 ccm Wasser) zeigen. Der Körper reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ist stickstofffrei und wird durch Emulsin ebenso wie durch verdünnte H_2SO_4 gespalten. Bei der Einwirkung von 2%iger H_2SO_4 entstand Dextrose, eine stark und durchdringend riechende Verbinduug und eine in Wasser unlösliche, braune Substanz. Die Ausbeute an Aucubin betrug rund 3% der frischen Samen.

Crassulaceae.

Der ausgepreßte Saft von *Sedum Tectorum* scheidet bei län-

1) Compt. rend. 134. 1441. 2) Dies. Ber. 1901, 54.

gerem Stehen ein Calciumsalz einer organischen Säure, nach Untersuchungen von R. G. Murnbray [1]) wahrscheinlich der Äpfelsäure, ab. Auf das Vorkommen von Äpfelsäure in Sempervivum Tectorum hat bereits Husemann [2]) hingewiesen. Vielleicht ist die Gegenwart von Äpfelsäure für die Familie Sedum charakteristisch.

Cruciferae.

Die Brunnenkresse und ihre Gefahren. Seit einer Reihe von Jahren machte Ed. Crouzel [3]) die Beobachtung, daß die Vergiftungserscheinungen nach Genuß von Brunnenkresse sich immer mehr häufen, und zwar sind die Symptome folgende: Allgemeines Unwohlsein, Herzklopfen, Erkalten der oberen Gliedmaßen, ziemlich heftige Leibschmerzen und häufiges Erbrechen. Der Verf. nimmt an, daß diese Erscheinungen durch in Zersetzung begriffene organische Bestandteile, welche der Pflanze leicht anhaften können, da die Kresse in der Kultur zur Erzielung eines üppigeren Wachstums mit Fäkalien und Ruß gedüngt wird, verursacht werden. Er empfiehlt deshalb, die Kresse möglichst aus reinen fließenden Gewässern zu entnehmen oder im anderen Falle nur die Blätter und Blattstiele zu verwenden, diese in kochender konzentrierter Salzlösung zu mazerieren und schließlich unter einem kräftigen Wasserstrahl abzuspülen.

Bestimmung des Senföls im Senfmehl. Auf Grund der Befunde von Schlicht [4]) ist die in den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel für das Deutsche Reich, Heft 2, 69, angegebene Methode zur Bestimmung des Senföls im Senfsamen zweckmäßig nachstehend abgeändert auszuführen. Man digeriert 25 g, bei starker Senfölentwickelung auch weniger, Senfsamenpulver zunächt mit Wasser 4 Stunden bei Zimmertemperatur und erhält 15 Minuten lang im Sieden. Nach völligem Abkühlen setzt man Myrosinlösung zu und läßt diese, ohne zu erwärmen, 16 Stunden einwirken. Oder man digeriert den gepulverten Samen mit 300 ccm Wasser, in welchem 0,5 g Weinsäure gelöst sind, 16 Stunden bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen wird der Entwickelungskolben von vornherein mit der eine alkalische Permanganatlösung (etwa 50 ccm) enthaltenden Vorlage verbunden, wobei unter Vermeidung jeglicher Kühlung möglichst viel aus dem Entwickelungskolben abdestilliert wird. Zu benutzen ist eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat und $^1/_4$ des Kaliumpermanganats am Kalihydrat. Das Destillat wird kräftig durchgeschüttelt, erwärmt, das überschüssige Kaliumpermanganat mit reinem Alkohol — 25 ccm desselben reduzieren 5 g des Permanganats — reduziert, das Ganze auf ein bestimmtes Volumen gebracht, gemischt, durch ein trockenes Filter filtriert

1) Pharm. Journ. 1902, 295. 2) Husemann: Die Pflanzenstoffe, S. 537. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 404; d. Pharm. Centralh. 1903, 731. 4) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1903, 37; Pharm. Centralh. 1903, 236.

und in einem aliquoten Teil die Schwefelsäure bestimmt. Da jedoch der aus dem zugesetzten Alkohol entstehende Aldehyd Kaliumsulfat reduziert haben kann, so setzt man zu dem abgemessenen Teil nach Ansäuren mit Salzsäure etwas Jod und fällt nach dem Erwärmen mit Chlorbaryum. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat berechnet sich durch Multiplikation mit 0,4249 der Gehalt an Senföl.

Cucurbitaceae.

Die Samen von Hodgsonia Kadarn Miq., einer auf Sumatra einheimischen, kürbisähnlichen Kletterpflanze, hat J. Sack[1]) untersucht. Dieselben haben einen bitteren Geschmack, beim Pressen liefern sie ein fast geruchloses gelbes Fett von Butterkonsistenz. Sie enthalten etwa 68,1 % Fett, außerdem 21,5 % Eiweiß, keine Stärke, 2,6 % Asche, 3,7 % Cellulose, 3,5 % Wasser. Das Fett besteht aus 80 % Trioleïn und 20 % Tripalmitin.

Über Melonenkerne aus Togo; von G. Fendler[2]). Die eingesandten Melonenkerne waren durchschnittlich 1,9 cm lang, 0,8 bis 0,9 cm breit. Die helle, holzig-lederartige, leicht zu entfernende Samenschale umhüllt einen weißen, milde ölig schmeckenden Samen, der 79,5 % der Kerne ausmacht, Schalen 20,5 %. Die Kerne enthalten 5,8 % Wasser und 46,5 % hellgelbes, fast geruchloses Öl von mildem Geschmack. Das Öl zeigte folgende Konstanten: Erstarrungspunkt 5°, Schmelzpunkt 5,5°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 36,0°, Schmelzpunkt der Fettsäuren 39,0°, Säurezahl 4,81, Verseifungszahl 193,27, Esterzahl 188,46, Jodzahl 101,5. Das Öl zeigt hiernach einige Verwandtschaft mit Cottonöl.

Telfairiasamen aus West-Usambara; von G. Fendler[3]). 10 Stück der aus einem sehr festen maschigen Bastgewebe, einer harten Schale und dem Kern bestehenden Samen wogen 116,7 g, wovon 7,27 % auf das Bastgewebe, 39,97 % auf die Schalen und 52,76 % auf die Kerne entfielen. Die Kerne enthielten 4,37 % Feuchtigkeit und 59,45 % Öl, die ganzen Samen demnach 31,36 % Öl[4]).

Cupressaceae.

Unterscheidung von echtem Kadeöl und Teeröl; von Pierre Kauffeisen[5]). Das echte Oleum Juniperi empyreumaticum, durch Destillation des Holzes von *Juniperus Oxycedrus* gewonnen, hat bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0,976, Teeröl (Ol. Pini rubrum, Oleum Picis, Oleum Cedriae) zeigt das spezifische Gewicht 1,048. Der Säuregehalt beträgt beim Kadeöl, auf Essigsäure berechnet, 0,99 %, beim Teeröl 6,61 %. Letzteres löst sich vollständig in Alkohol, Kadeöl nur teilweise. Das Kadeöl ist frei von Furfurol und Brenzkatechin, Teeröl enthält beträchtliche Mengen dieser

1) Pharm. Weekbl. 1903, 313. 2) Tropenpfl. 1903, 139.
3) Ebenda 496. 4) Vgl. dies. Bericht 1898, 112.
5) Répert. de Pharm. 1903, 149.

Körper. Zum Nachweise von Furfurol schüttelt man das Öl mit Wasser und versetzt das abgegossene Wasser mit einigen Tropfen Anilin: bei Kadeöl tritt keine Färbung auf, auf Zusatz von Säure färbt sich die Mischung mahagonibraun, bei Teeröl entsteht sofort eine intensive Rotfärbung. Bei Gegenwart von Brenzkatechin wird das mit dem Öl geschüttelte Wasser durch einige Tropfen Kaliumchromat- oder Kaliumdichromatlösung sofort braun gefärbt.

Über die Ursachen der Färbung der Wachholderbeeren veröffentlichte A. Lendner [1]) eine Arbeit, deren Resultate dahin zusammengefaßt werden können, daß die Beeren oft Pilze (mindestens 3 Arten) enthalten, die aber nicht die Ursache der Farbänderung beim Reifen der Beeren sind. Die Ursache derselben ist die Einwirkung von Peroxyden und vornehmlich Peroxydasen bei Gegenwart von Luftsauerstoff auf tannin- und harzähnliche Substanzen, die sich in den Zellen an der Außenseite der Frucht finden.

Cycadaceae.

In den giftigen Früchten der in Niederländisch-Indien vorkommenden *Cycas circinalis* hat J. van Dorjen [2]) ein Glykosid aufgefunden, das er nach der einheimischen Benennung dieser Cycas: »Pakoe Hadji« als *Pakoëin* bezeichnet. Es bildet ein hellgelbes, amorphes Pulver, das sich in Wasser und verdünntem Alkohol löst, in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Methylalkohol, Aceton und Petroläther unlöslich ist.

Diosmaceae.

Über eine falsche Angosturarinde berichtete an der Hand von zahlreichen Abbildungen Evelyn Wm. Pollard [3]). Dieselbe kam im Jahre 1902 auf den Londoner Markt und war mit einer bereits von Barclay in seinem »Manuel of materia medica« beschriebenen falschen Rinde identisch. Sie unterscheidet sich histologisch von der echten Rinde durch das Vorhandensein eines wohl entwickelten Sklerenchymgewebes, durch das Fehlen von Raphiden und Ölzellen. Chemisch wurden in der Rinde ein amorphes Alkaloïd, fettes und ätherisches Öl, reichliche Mengen von Stärke sowie Calciumoxalat nachgewiesen. — Über die Herkunft der Rinde konnte die Firma, welcher dieselbe geliefert worden war, keine andere Auskunft geben, als daß sie wahrscheinlich von »Angostura brasiliensis oder Cusparia trifoliata von Columbia« abstamme.

Über Folia Jaborandi veröffentlichte Duval [4]) die interessanten Ergebnisse seiner diesbezüglichen Forschungen. Während man früher annahm, daß unter dem Namen Jaborandi hauptsächlich Piperaceen zu verstehen seien, wies Peckolt nach, daß in Brasilien auch mehrere Pflanzen, die anderen Familien angehören, so

1) Bull. des scienc. pharmac. 1903. 113; d. Pharm. Centralh. 1903, 783.
2) Pharm. Weekbl. 1903, 309. 3) Pharm. Journ. 1903, 153.
4) Bull. Sc. pharm. 1903, III, Nr. 2 u. 3; d. Pharm. Ztg. 1903, 342. (Abbild.)

bezeichnet werden, wie z. B. Esenbeckia febrifuga A. Juss., Monniera trifolia L., Xanthoxylum Narangillo Griseb., Xanthoxylum elegans Engl., Xanthoxylum Peckoltianum, sämtliche aus der Familie der Rutaceen; dann ferner Herpestes Monniera Hbdt., H. gratioloïdes Benth., H. chamaedryoïdes Hbdt. von den Scrophularineen, Piper Jaborandi Vellozo, Piper reticulatum L., Piper molliconum Kth., Piper citrifolium Lam., Piper unguiculatum R. et P., Ottonia propinqua Kth., Euckea ceanothifolia Kth. von den Piperaceen. Duval fügt nun noch hinzu Piper lepturum Kunth und Piper corcovadensis C. D. C. Schließlich sei noch bemerkt, daß man in Indien, auf Ceylon und Java unter Jaborandi auch noch Toddalia aculeata Sm. und Toddalia inermis Commers kennt. Die eigentlichen »Jaborandis«, nämlich: Pilocarpus racemosus Vahl, P. spicatus A. Sth., P. Jaborandi Holmes, P. microphyllus Stapf, P. trachylophus Holmes und endlich P. pennatifolius Lemaire wurden eingehend beschrieben. Man hat in Frankreich häufig die Beobachtung machen können, daß dem dort offizinellen Pilocarpus pennatifolius Lem. die Blätter von Pilocarpus Jaborandi Holmes substituiert wurden, welche viel gehaltreicher an Alkaloïd sind als ersterer. Folgende Tabelle gewährt einen interessanten Überblick über den Alkaloïdgehalt der verschiedenen Pilocarpus-Arten: Pilocarpus spicatus A. Sth. und var. subcoriaceus Engler enthält 0,16 %, P. trachylophus Holmes 0,4 %, P. pennatifolius Lem. u. P. var. Selloanus Engler 0,5 %, P. Jaborandi Holmes 0,72 %, P. microphyllus Stapf 0,84 % Alkaloïde. Als Verfälschung kommen hauptsächlich die Blätter von Swartzia decipiens Holmes, einer Leguminose, in Betracht, die ganz besonders mit den Blättern von Pilocarpus microphyllus Stapf große Ähnlichkeit besitzen. Interessant ist ferner noch die Mitteilung, daß der Alkaloïdgehalt der Blätter durch eindringende Feuchtigkeit, sei es auf dem Transport, sei es beim Lagern, erhebliche Einbuße, selbst bis zum völligen Verschwinden desselben, erleiden kann und infolgedessen auch solche minderwertigen Blätter als Verfälschung anzusehen seien. Bezüglich der übrigen eingehenden Angaben sei auf die vorzügliche und recht ausführliche Originalarbeit mit ihren trefflichen Zeichnungen verwiesen.

Von den Pilocarpusblättern sind nach den Angaben von Rusby [1]) ungefähr 90 % der den Kleinhändlern von den Großhändlern gelieferten Ware verfälscht. Die Bezeichnung »Jaborandi« ist fehlerhaft, da von den Eingeborenen eine ganze Klasse von Drogenpflanzen darunter verstanden wird.

Dipterocarpaceae.

Von ungeschmolzenem und geschmolzenem *Dammarharz* bestimmte K. Dieterich [2]) die Löslichkeit in verschiedenen Lösungs-

1) Chem.-Ztg. 1903, 876. 2) Helfenb. Annal. 1902; Apoth.-Ztg. 1903, 555.

mitteln und fand u. a., daß dasselbe in Äther allgemein nicht »völlig löslich«, sondern meist nur »größtenteils löslich« ist.

Über den Gurjunbalsam. A. Tschirch und L. Weil [1]) berichteten über ihre Untersuchungen des Gurjunbalsams. Dieser wird bekanntlich von verschiedenen Dipterocarpus-Arten Südasiens durch Anbohren und teilweises Anschwelen der Stämme gewonnen. Nach Roxburgh liefert ein Stamm von Dipterocarpus turbinatus in 1 Jahr aus 2 bis 3 Bohrungen 130 bis 180 Liter Balsam. Zur Untersuchung gelangten je eine Sorte von drei verschiedenen Firmen. Die Balsame waren ziemlich dünnflüssig, im auffallenden Licht grünlichgrau fluorescierend, im durchfallenden Licht rotbraun, teils etwas trübe, teils völlig klar. Das spez. Gewicht betrug 0,950 bezw. 0,957. Der Geschmack war etwas bitterer als der des Kopaivabalsams, aber weniger kratzend; der Geruch kopaivähnlich. Der Balsam war in jedem Verhältnis mischbar mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther. Die Mischung mit je dem gleichen Volum absolutem Alkohol, 95 %igen Alkohol oder Aceton war trüb, klärte sich aber bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels. Eisessig gab eine emulsionsartige Mischung, Petroleumäther ergab bis zu 2 Volumen klare Lösung, die sich auf weiteren Petroleumätherzusatz trübte. Ein Teil Balsam mit 19 Teilen Schwefelkohlenstoff geschüttelt und mit einigen Tropfen einer Mischung von gleichen Teilen Salpeter- und Schwefelsäure versetzt, färbten sich intensiv violett (Flückiger's Identitätsreaktion). Bei der Untersuchung zeigte der Gurjunbalsam Übereinstimmung mit früher untersuchten Harzen und Balsamen, indem er wie diese aus Gemischen von ätherischen Ölen (80 bis 82 %), indifferenten Harzen (Resene 16 bis 18 %), Harzsäuren (etwa 3 %) und Bitterstoff besteht. Die Harzsäuren können durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln der ätherischen Balsamlösung mit Ammonium- und Natriumkarbonatlösung in 2 Fraktionen getrennt werden; die von letzterer Lösung aufgenommene Säure ist kristallinisch, die andere amorph. Die Säuren konnten nicht in zu genauerem Studium genügender Menge gewonnen werden. Die Resene sind äußerst schwer vom ätherischen Öl zu trennen und amorph. Dem Gurjuresen kommt die Formel: $C_{17}H_{28}O_2$ zu. Das ätherische Öl zeigt den Siedepunkt 255°. Der Gurjunbalsam bildet beim längeren Aufbewahren leicht Bodensatz, aus dem Hirschsohn einen »Neutralkörper« und ein Natriumsalz darstellte. Die Untersuchung dieses Bodensatzes, sowie von älterem Gurjuresinol und von einem Gurjunbalsam von Dipterocarpus turbinatus ergab folgendes: Die Bodensätze enthalten größere Mengen von gut kristallisierenden, farblosen Substanzen von phenolartigem Charakter, unlöslich in Alkalien. Tschirch hat diese Körper Gurjuresinol genannt. Sie zeigen mannigfache Beziehungen zu den Phytosterinen (Cholesterinen). Dem Neutralkörper Hirschsohns, der sich völlig indifferent gegen Alkalien verhielt, kommt die Formel: $C_{16}H_{26}O$ zu; er hat

1) Arch. d. Pharm. 1903, 372.

den Schmelzpunkt 131—132° und gibt ein Monoacetyl- und Monobenzoylderivat. Das Hirschsohn'sche Natriumsalz besteht aus einem Gemisch von Gurjuresinol und dem Natriumsalz einer Säure von der Formel: $C_{16}H_{26}O_4$ und dem Schmelzpunkt 254—255°. Das aus dem Balsam von Dipterocarpus turbinatus dargestellte Gurjuresinol zeigte dagegen die Formel: $C_{20}H_{30}O_2$ und den Schmelzpunkt 126—129°; es erhielt den Namen Gurjuturboresinol. Dieses Gurjuturboresinol erwies sich als identisch mit der von Brix untersuchten Merck'schen Kopaivasäure und der Trommsdorff'schen Metakopaivasäure, während das Gurjuresinol übereinstimmte mit Flückigers kristallisiertem Gardschanharz, Hirschsohns Neutralkörper, Ketos Kopaivasäure des Handels und Machs Metacholestol. Das Gurjuresinol bildet mit dem Amyrin zusammen eine besondere Klasse der Resinole: die resenartigen Resinole, d. h. sie sind Harzalkohole, die in Alkalien unlöslich sind, trotzdem sie eine Hydroxylgruppe enthalten.

Studie über die chemische Konstitution der Kopale; von Marcel Guedras[1]). Madagaskar-Kopal besitzt die Säurezahl 143, entwickelt bei 50° Gase, schmilzt bei 150°, beginnt bei 270° überzudestillieren, wobei 10,25 % einer wässerigen Flüssigkeit und 15,75 % eines hellgelben Öles von der Säurezahl 80 als Destillat erhalten werden. Oberhalb 350° läßt die Destillation wieder nach. — Kongo-Kopal besitzt die Säurezahl 35,55, entwickelt bei 30° Gase, schmilzt bei 105° und liefert bei der Destillation 6,4 % einer wässerigen Flüssigkeit und 8,6 % eines hellgelben Öles von der Säurezahl 24. — Kauri-Kopal besitzt die Säurezahl 69,70, und liefert bei der Destillation 8,26 % einer wässerigen Flüssigkeit und 7,74 % eines hellgelben Öles von der Säurezahl 36. — Der Säuregehalt eines Kopals nimmt mit seiner Härte zu. Die bei der Destillation entstehenden Öle sind in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 löslich, in den Terpentinkohlenwasserstoffen dagegen unlöslich. Durch Salpetersäure werden sie in ein in den erwähnten Lösungsmitteln und in den vegetabilischen Ölen lösliches, gelbes Harz verwandelt; Zimtsäure und Benzoësäure oder deren Nitroderivate bildeten sich hierbei nicht. Wahrscheinlich bestehen die Kopale zum Teil aus bis zu einem gewissen Grade oxydierten Terpenen.

Equisetaceae.

Die Giftigkeit gewisser Equisetumarten erhellt aus einer Mitteilung von Lohmann[2]). Verfasser hat *Equisetum arvense, E. palustre, E. silvaticum, E. limosum, E. pratense und E. maximum* auf ihre Giftwirkung bei Tieren geprüft und gefunden, daß Equisetum palustre besonders zu fürchten ist und in geringerem Grade auch das allerdings viel weniger häufige Equisetum silvaticum. Aus Equisetum palustre wurde auch bereits ein noch nicht näher

---

1) Compt. rend. 135. 797. 2) Journ. Landwirtsch. 1902, 397; d. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 41.

charakterisiertes organisches Gift hergestellt, welches, subkutan injiziert, tötlich wirkte. Einspritzungen mit Lösungen aus den übrigen Equisetumarten erwiesen sich als nicht giftig.

Ericaceae.

Fructus Myrtilli wurden von Bernstein und Drysdall [1]) als ein Spezialheilmittel gegen Typhus empfohlen. Verff. setzten einem sterilisierten, konzentrierten wässerigen Dekokt der getrockneten Beeren Kulturen von Bacillus coli und B. typhosus zu und legten nach 5 Minuten, 1 Stunde, 24, 48 und 72 Stunden Subkulturen an. Dabei zeigte es sich, daß der B. coli communis nach 24stündiger Einwirkung der Heidelbeerabkochung abgetötet war, der B. typhosus zwischen 24 und 48 Stunden.

Erythroxylaceae.

C. Hartwich [2]) hat wertvolle *Beiträge zur Kenntnis der Cocablätter* geliefert auf Grund der Untersuchung von Mustern aus der Sammlung des Eidgenössischen Polytechnikums sowie von Proben, die ihm von Blembel Gebr. in Hamburg, E. H. Worlée & Co. in Hamburg, von Dr. Greshoff in Haarlem und von Dr. Busse in Berlin übersandt worden waren. Es hat sich gezeigt, daß sämtliche Muster von zwei Formen geliefert werden, die schon makroskopisch unterschieden werden können, insofern die Blätter der einen, am häufigsten vorkommenden Form derb, in der Droge meist unzerbrochen und relativ groß sind, die der anderen kleiner, dünner, meist zerbrochen. Letztere Form, als »Truxillo« bezeichnet, liegt vor aus Südamerika (Peru), Java und Kamerun, sie stammt von Erythroxylum Coca var. Spruceanum Burck. Die andere Sorte, die als »Bolivia«, »Huanuco«, »Cuzko«, »Huanta« bezeichnet wird, kommt von Südamerika, Ceylon und Java; als ihre Stammpflanze wurde von Burck Erythroxylum bolivianum beschrieben. Nach Ansicht des Verfassers ist indessen diese Trennung nicht richtig. Neben diesen Formen wird eine dritte als E. Coca var. novogranatense beschrieben, die der Verfasser in Herbarexemplaren aus Trinidad erhielt. Sie soll vielfach in Indien kultiviert werden und die »Truxillo-Coca« des Handels liefern. Die dem Verfasser als »Truxillo« vorliegenden Blätter stammten ausschließlich von der Varietät »Spruceanum«. Das Blatt der ersten, von Burck als E. bolivianum beschriebenen Form ist von sehr wechselnder Gestalt, auch ist die Größe der Blätter erheblichen Schwankungen unterworfen. Die Basis des Blattes ist überall gleich gebildet, d. h. ganz wenig in den Blattstiel verschmälert. Die Spitze des Blattes ist meist mehr oder weniger stumpf oder sogar ausgerandet und ihr ein feines Spitzchen aufgesetzt. Nur bei schmalen Blättern kommt es vor, daß das Spitzchen nicht besonders aufgesetzt ist, sondern daß der Rand des Blattes gleichmässig in die Spitze ausläuft.

1) Chem. and Drugg. 1903, No. 1203. 2) Arch. d. Pharm. 1903, 617.

Einen besonderen Wert auf die Größe des Nervenwinkels zu legen bei der Bestimmung der Blätter, ist nach den Erfahrungen des Verfassers nicht ratsam. Neben dem Hauptnerven verlaufen bekanntlich häufig zwei auf der Unterseite erhabene Linien. In der Literatur wird vielfach angegeben, daß diese Streifen Gefäßbündel seien, die dem Hauptnerven gleichwertig durch das Blatt laufen. Dies ist falsch. Wenn man diese Streifen genauer ansieht, so beobachtet man, daß die feineren Nerven dritten und vierten Grades gern in ihrer Richtung verlaufen. Es hat das offenbar folgenden Grund: Die Blätter sind in der Knospe in der Richtung der Streifen gefaltet oder geknickt, und die Knickstellen liegen frei nach außen. Es ist nun ganz erklärlich, daß die jungen, neu entstehenden Nerven diese freiliegenden Streifen bevorzugen. Im Querschnitt des Blattes ragt der Mittelnerv nicht nur auf der Unterseite, sondern auch auf der Oberseite hervor. Das Gefäßbündel des Mittelnerven besteht aus einem bogenförmigen Xylemteil, dem das Phloëm vorgelagert ist. Außerdem sind Fasern vorhanden, die vor dem Phloëm als eine zusammenhängende Schicht liegen, nur bei den Ceylonblättern sind sie in einzelne Gruppen aufgelöst. Außerdem liegen zwei kleinere Fasergruppen jederseits vor dem Xylem. Das beste Merkmal, die typische, von Burck als E. bolivianum abgetrennte Form mikroskopisch von den anderen zu unterscheiden, bieten stark verdickte und schwach verholzte Idioblasten im Schwammparenchym des Blattes, die sich in der Form von den anderen, normalen, verzweigten Zellen des genannten Gewebes nicht unterscheiden. Sie fehlen den anderen Formen. Die zweite Art der Cocablätter — von der Varietät Spruceanum — ist nach Größe und Form viel gleichmäßiger als die der ersten. Sie sind breitlanzettlich bis eiförmig, an der Basis mehr oder weniger in den Blattstiel verschmälert, oben ebenfalls mit aufgesetztem Spitzchen, das aber in der Droge fast ausnahmslos abgebrochen ist. Der Rand des Blattes ist zuweilen wenig nach unten geschlagen. Farbe meist ein mattes Gelb, nur selten kommen lebhaft grüne Blätter vor. Da die Blätter viel weniger derb sind als die anderen, so sind sie meist zerbrochen, die Droge ist daher viel unansehnlicher. Der Verlauf der Nerven ist dem der ersten Form analog. Die Streifen neben dem Hauptnerven sind spärlich und wenig deutlich. Der Mittelnerv ragt auf der Unterseite und Oberseite wenig hervor. Die Form seines Gefäßbündels ist dieselbe wie bei der ersten Form, doch ist im allgemeinen der Faserbeleg schwächer. Die Palissaden sind kurz und selten geteilt. Die dritte Form — Var. novogranatense — gelangt nicht in den Handel. Die Blätter sind oval bis breit lanzettlich, die Spitze wenig ausgerandet, mit aufgesetztem Spitzchen, der Grund sehr wenig in den Blattstiel vorgezogen. Die Anastomosen in der äußeren Hälfte des Blattes sind sehr wenig ausgeprägt, die Streifen neben dem Hauptnerven wenig deutlich. Die Konsistenz des Blattes ist dieselbe wie die von Spruceanum. Der Hauptnerv ragt auf der Unterseite stark hervor, auf der Oberseite ist die Hervorragung

kaum merklich. Die Palissaden sind fast alle geteilt. Der Gehalt der einzelnen Formen und Varietäten an Alkaloïden sind in der Literatur sehr verschieden angegeben. Das hat seinen Grund darin, daß die verschiedenen Methoden der Alkaloïdbestimmung sehr verschiedene Ergebnisse liefern, daß der Alkaloïdgehalt durch unsorgfältiges Trocknen oder nachlässige Aufbewahrung ungünstig beeinflußt werden soll, und daß der Alkaloïdgehalt — je nach Sorte bezw. Varietät und dem Alter der Blätter — in der Tat sehr wechselnd sein kann. Bei Anwendung der gleichen Methode auf verschiedene Blätter hat sich gezeigt, daß junge Blätter viel gehaltreicher sind als alte; ferner wurde nachgewiesen, daß in Java die Varietät »Spruceanum« viel gehaltreichere Blätter liefert als die als »Bolivianum« bezeichnete. Man hat infolgedessen in Java die Kultur der letzteren aufgegeben. Bisher wurden die derben, gut erhaltenen südamerikanischen Blätter der letzteren Varietät für besser gehalten und höher bezahlt als die unansehnlichen meist zerbrochenen Blätter der erstgenannten. Nach Untersuchungen von Panchaud sind zur Zeit die jungen Blätter der Varietät Spruceanum aus Java die gehaltreichsten. Der Verfasser beschreibt eine Verfälschung, die er in Cuzkoblättern fand und die zweifellos ebenfalls zur Gattung Erythroxylum (pulchrum?) gehört; ferner westindische Cocablätter, die vor etwa 15 Jahren im Handel waren, mit großen Oxalatdrusen. In London sind Blätter von Theobroma Cacao L. als Cocablätter verkauft worden. In Peru werden die Blätter von Dodonaea viscosa L. (Sapindaceae), die vom Verfasser als Janablätter beschrieben werden, wie Cocablätter gekaut. Im Anschluß an diese Untersuchungen hat der Verfasser alle Erythroxylumarten, die ihm im Herbarium des Eidgenössischen Polytechnikums zu Gebote standen, untersucht mit folgenden Ergebnissen: Der bilaterale Bau war allen (13) untersuchten Arten gemeinsam. In den allermeisten Fällen ragt der Mittelnerv oberseits stark hervor, nur bei E. obtusum ist dies nicht der Fall. Die Ausbildung des Mittelnerven ist sehr verschieden. Faserbelege der Bündel sind immer vorhanden mit Ausnahme von E. campestre, wo sie völlig fehlen. Eine papillenartige Vorwölbung der Epidermiszellen der Unterseite findet sich nur bei E. ovatum und subrotundum (von E. Coca ist hier durchgängig abgesehen). Die Epidermiszellen der Oberseite sind geradlinig polygonal bei E. ovatum, subrotundum, obtusum, pulchrum, tortuosum, Grisebachii, brevipes, mucronatum und campestre, etwas buchtig bei E. acutifolium, microphyllum, exaltatum und squamatum, deutlich wellig nur bei E. citrifolium. Die Epidermiszellen der Unterseite sind geradlinig polygonal bei E. tortuosum, campestre und ovatum, etwas buchtig bei E. pulchrum, microphyllum, deutlich wellig bei E. squamatum, exaltatum, acutifolium, mucronatum, Grisebachii und obtusum. Spaltöffnungen finden sich durchweg nur an der Unterseite; sie haben stets Nebenzellen. Trichome fehlen. Einige Arten (E. mucronatum, citrifolium, acutifolium, squamatum) enthalten im Mesophyll charakteristische faserförmige Idioblasten. Diese Zellen durch-

setzen in der Regel die Palissadenschicht, indem sie deren Zellen auseinanderdrängen, und breiten sich dann zwischen Palissaden und Epidermis aus, so daß eine T-förmige Gestalt zu stande kommt. Diese Zellen ähneln einigermaßen denen in den Blättern von Olea europaea. Besondere Eigenarten zeigt die Epidermis bei einigen Arten. Die Epidermis von E. obtusum z. B. enthält zahlreiche zapfenförmige Cystolithen, die von der Außenwand in die Lumen hineinhängen. Sie sind unverholzt und lassen zuweilen Andeutungen einer Schichtung erkennen. Die Radialwände der Zellen zeigen in der oberen Hälfte eine besonders starke Verdickung; diese Leisten sind stark kutikularisiert. Bei E. brevipes sind die Epidermiszellen der Oberzellen nicht selten durch eine tangentiale Wand geteilt; die obere Hälfte der Zelle ist dann die weitaus kleinere. Schleim wurde in ihnen nicht aufgefunden. Das Blatt von E. tortuosum hat einen von den übrigen untersuchten Arten abweichenden Bau. Die Epidermiszellen sind beiderseits geradlinig polygonal, Spaltöffnungen nur an der Unterseite. Die Epidermiszellen der Oberseite sind außergewöhnlich groß und hoch, sie führen meist einen großen, dunklen Inhaltsklumpen. Das Mesophyll besteht aus fünf Zellschichten. Die beiden, der Oberseite zunächst liegenden, sind schmale Palissaden. Die dritte besteht aus etwas kürzeren und breiteren Zellen, die aber auch noch den Charakter von Palissaden haben. Die Zellen der vierten Schicht sind ungefähr kubisch, der Verfasser möchte sie aber auch den Palissaden anschließen, so daß für das Schwammparenchym nur eine einzige Schicht — freilich großer, gestreckter — Zellen bleibt, die in der Mitte eingezogen sind, so daß hier große Interzellularräume entstehen. Sie erinnern in der Form an die »Trägerzellen« in der Samenschale vieler Leguminosen. Der Arbeit sind zahlreiche instruktive Abbildungen beigefügt.

Auch O. Hesse [1]) lieferte Beiträge zur Kenntnis der *Cocablätter.* Vor einer Reihe von Jahren erhielt Eijkman aus Coca einen gelben kristallisierten Körper, den er als Quercitrin ansprach, für den jetzt Hesse den Namen *Cocacitrin* vorschlägt. Außer diesem erhielt letzterer aus den Cocablättern noch drei andere gelbe Körper, welche er als *Cocaflavin, Cocaflavetin* und *Cocacetin* bezeichnet. *Cocacitrin* $C_{28}H_{32}O_{17} + 3H_2O$ bildet kleine blaßgelbe Prismen mit 3 Mol. Kristallwasser, welche es erst bei 120—130° vollständig verliert. In Kali- und Natronlauge, sowie in Baryt- und Kalkwasser löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt acetyliert es sich vollständig zu $C_{28}H_{25}(C_2H_3O)_7O_{17}$. Durch Kochen am Rückflußkühler mit 4%iger Schwefelsäure wird das Cocacitrin gespalten in Zucker und Cocacetin $C_{16}H_{12}O_7 : C_{28}H_{32}O_{17} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{12}O_7$. Das *Cocacetin,* schöne gelbe, kleine Nadeln mit 3 Mol. Kristallwasser; es ist kaum in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser löslich, leicht in Aceton, Alkohol und

1) Journ. prakt. Chem. 1902, 401.

Eisessig. In geringer Menge wurde es auch direkt aus den Cocablättern erhalten. *Cocaflavin* $C_{34}H_{38}O_{19} + 4H_2O$, aus der alkoholischen Mutterlauge des Cocacitrins erhalten, krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen blaßgelben Nadeln. Durch Kochen mit 4%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler wird es gespalten in Zucker und Cocaflavetin: $C_{34}H_{38}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{22}H_{18}O_9$. Das *Cocaflavetin* $C_{22}H_{18}O_9 + 3H_2O$ bildet platte grünlichgelbe Nadeln und wurde auch direkt aus Cocablättern erhalten. Es schmilzt bei 230° und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in heißem Wasser wenig, kaum in kaltem löslich.

Euphorbiaceae.

Die Rinde von Chalufouria racemosa, einer in den Antillen (Guadeloupe) häufig vorkommenden Euphorbiacee soll angeblich als Aphrodisiakum wirken. Die Pflanze ist identisch mit Richeria *grandis.* Nach Untersuchungen von Paul Lemaire[1]) läßt sich der Rinde mittelst Petroläther ein bei 237° C. schmelzender, krystallinischer Körper entziehen, der aber durchaus keine Wirkung auf die Geschlechtssphäre ausübt. Alkaloïde oder andere Stoffe von charakteristischer Wirkung wurden nicht aufgefunden.

Über die feste Säure des Öles von Elaeococca vernicia von L. Maquenne[2]). Das flüssige, durch Pressen oder Extraktion mittelst Äther gewonnene Öl von Elaeococca vernicia enthält nach Cloez eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{30}O_2$ und dem Schmp. 48°, die Elaeomargarinsäure. Das feste Öl, welches durch Extraktion mittelst CS_2 oder durch Einwirkung der Sonnenstrahlen auf das flüssige Öl gewonnen wird, enthält ebenfalls eine krystallinische Säure, die bei 71° schmilzt, die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Elaeomargarinsäure besitzt, nach Cloez aus dieser durch Polymerisation entstanden ist und den Namen Elaeostearinsäure erhielt. Bei der vom Verfasser wieder aufgenommenen Untersuchung dieser Öle hat sich nun herausgestellt, daß beide Säuren stereoisomer sind und zu einander in dem gleichen Verhältnis stehen, wie Ölsäure und Elaidinsäure. Die Säure vom Schmp. 48° geht bereits unter dem Einfluß einer Spur Schwefel oder Jod in die höher schmelzende über. Beide Säuren liefern bei der Oxydation mittelst $KMnO_4$ Azelainsäure und normale Valeriansäure, beide Säuren besitzen die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_2$. Der Name Elaeomargarinsäure ist daher zu streichen und wird nach dem Vorschlag des Verfassers durch α-Elaeostearinsäure ersetzt, während die Säure von Schmp. 71° zur besseren Unterscheidung von der vorhergehenden die Bezeichnung β-Elaeostearinsäure erhält.

Einige physikalische Eigenschaften des Krotonöles. Da die physikalischen Konstanten in den Büchern sehr verschieden angegeben werden, so hat sie Sigalas[3]) einer Nachprüfung unterzogen.

1) Gaz. des scienc. méd. d. Bord. 1902, Octob.
2) Compt. rend. 135, 696. 3) Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux 1903, Juni.

Er fand: Kritische Lösungstemperatur 39 bis 43 (absoluter Alkohol), 84 bis 87 (95 %iger Alkohol). Refraktionswert, bestimmt mit dem Abbéschen Refraktometer: 1,4783 bis 1,4799 bei 15,5° C. bezogen auf die Linie D. Drehungsvermögen: Die Rechtsdrehung beträgt bei Zimmertemperatur im 200 mm-Rohre 68,0 bis 79,6 Saccharimetergrade.

Ricinusölkuchen, seine Schädlichkeit und anatomischen Charakteristika; von E. Collin [1]).

Über die Zusammensetzung von Oleum Stillingiae. Von J. Klimont [2]). Das in der Wärme aus dem Samen von *Stillingia sebifera* gepreßte Fett besitzt harte Konsistenz, spröde Beschaffenheit und unangenehmen erdigen Geruch und Geschmack. Es löst sich vollkommen in Äther etc. und heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol. Es zeigt folgende Konstanten: Schmelzpunkt 36,4°, Jodzahl 27,6, Verseifungszahl 203,5, Säurezahl 14,2, berechnet auf Fettsäuren 6,7 %. Die Fettsäuren, durch Schwefelsäure abgeschieden, ergaben als Schmelzpunkt 47,2°, Verseifungszahl 209,7, Jodzahl 30,7. Das in dem Fett enthaltene Glyzerid besteht in der Hauptsache aus einem Dipalmitinölsäureglyzerid.

Filices.

Untersuchungen über die Beschaffenheit käuflicher Filix-Rhizome und -Extrakte; von Otto Penndorf [3]).

Die Drüsenhaare und Schuppen bei Rhizoma Filicis behandelte eine ausführlichere Arbeit von G. Santessen [4]), die schon deshalb besonderes Interesse bietet, weil man die sog. inneren Trichome als die Bildungsstätte der anthelminthischen Stoffe angesehen hat. Santessen hat die bisher in der Literatur vorhandenen Angaben über den Sitz der Drüsenhaare und -Schuppen und deren etwaige Heranziehung zur mikroskopischen Unterscheidung einzelner Farnrhizome nachgeprüft und dabei eine Beobachtung gemacht, die vielleicht geeignet erscheint, einiges Licht auf den Zusammenhang zwischen Paleae und Drüsenhaaren zu werfen. Er entnahm vorsichtig Paleae von den Grundflächen der Stengelblätter und schabte mit dem Messer ganz dünne Plättchen von der Epidermis, welche darauf an der Oberfläche mikroskopisch untersucht wurden. Dabei ergab sich, daß zahlreiche typische Drüsenhaare auf der Epidermis lagerten, teils dicht neben dem Fruchtboden der Schuppen, teils vielfach isoliert zwischen dem Fruchtboden und den Schuppen. Augenscheinlich sitzen die Drüsen nicht nur zu zweien auf oder dicht an bestimmten Schuppenböden, wie das von anderer Seite angenommen worden ist. Während vielen, namentlich voll entwickelten anscheinend noch die Drüsen an der Grundfläche fehlen, sieht man dagegen sie bei anderen in

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, 361 u. 422.
2) Monatsh. f. Chem. 1903, 408, vergl. dies. Ber. 1902, 56.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 141. 150. 166. 173. 181.
4) Svensk. Farm. Tidskr. 1903, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1903, 119.

großer Zahl gehäuft, doch kommen auch einzelne Drüsen sowohl zwischen wie im weiten Abstande von den Schuppenböden vor. Es ist aber nicht immer leicht, dieselben zu finden, da sie durch das Trocknen und Zubereiten der Droge vielfach entfernt werden. Die Drüsen sind auch nicht an allen Stellen der Haut zu finden. Vermutlich sind sie am leichtesten anzutreffen auf den reichlich mit Paleae versehenen gekrümmten Stengelblattbasen nach der Rhizomenspitze zu. Sie fehlen aber auch hier, wenn die Grundflächen der Stengelblätter durch Trocknen oder Verfaulen mehr oder weniger kahl geworden sind. Auch sucht man im allgemeinen vergeblich nach den in Rede stehenden Drüsen an Rhizomen, deren Stielblattbasen dicht am Wurzelstock abgescheuert sind. Sie sind aber an jedem Filixrhizom zu beobachten, wenn man nur geeignetes Material sich aussucht.

Wirkung von Filix mas; von Karl Haverkamp[1]). Zur Kasuistik der Nebenwirkung von Filix mas speziell auf das Sehorgan teilte Haverkamp zwei bemerkenswerte Fälle mit. Ein kräftiger, gut genährter, aber anämisch aussehender Patient erhielt innerhalb 6 Tagen dreimal je 10 g Extr. Filicis aeth. und nachfolgend Kalomel. Die erste Gabe wurde gut vertragen, nach der zweiten erfolgte mäßiges, nach der dritten stärkeres Übelsein und Erbrechen. Später verfiel der Kranke in Somnolenz, aus der er 2 Tage später völlig blind erwachte. Im Laufe der nächsten Zeit erlangte der Kranke eine Sehschärfe von 3/50. — Im zweiten erfolgte bereits auf die erste Gabe von 8 g Filixextrakt Übelkeit und Mattigkeit, beim Erwachen nach der dritten Dosis totale Blindheit.

Fumariaceae.

Alkaloïde von Dicentra formosa. Aus den Rhizomen von *Dicentra formosa* D. C. hat G. Heyl[2]) außer dem anscheinend den Papaveraceen und Fumariaceen eigentümlichen Protopin noch zwei andere Alkaloïde isoliert, von denen das eine durch sein schwer lösliches Bromhydrat von dem anderen zu trennen ist. Zur Gewinnung der Rohalkaloïdmasse wurden die getrockneten und gepulverten Rhizome mit essigsäurehaltigem 80%igen Weingeist erschöpft, der Weingeist im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und harzige Ausscheidungen abfiltriert. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und sofort wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde abdestilliert und hinterließ die Rohalkaloïde als braune sirupdicke Masse, aus der sich bei längerem Stehenlassen in der Kälte weiße kristallinische Massen abschieden, die aus fast reinem Protopin bestanden. Die Ausbeute an Rohalkaloïd betrug fast 3%. Das Protopin schied sich einesteils aus der Rohalkaloïdmasse aus, teils schied es sich bei der Verarbeitung der anderen Alkaloïde wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther ab. Zur Reindarstellung wurde

1) D. Therap. Monatsh. 1903, 599. 2) Archiv der Pharm. 1903, 313.

das Rohprotopin in sein gut kristallisierendes Chlorhydrat übergeführt, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser und Entfärbung mit Tierkohle gereinigt und dann durch Zusatz von Alkali und Ausschütteln mit Chloroform als reine Base gewonnen. Das so erhaltene reine Protopin zeigte den Schmelzpunkt 201-202° und ergab bei der Elementaranalyse 4,20 N, 67,89 C und 5,20 H (berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$ = 3,97 N, 67,94 C und 5,43 H). Zur Gewinnung der anderen Alkaloïde wurde das Rohalkaloïd in absolutem Alkohol gelöst und mit Bromwasserstoffsäure genau neutralisiert. Nach dem Absaugen wurden die Bromhydrate mit wenig Weingeist und Äther gewaschen und bildeten so nach dem Trocknen eine fast weiße kristallinische Masse. Durch Umkristallisieren der Bromhydrate aus verdünntem Alkohol läßt sich eine leichter und eine schwerer lösliche Verbindung erhalten. Das letztere Bromhydrat ergibt durch Zusatz von Alkali und Ausschütteln mit Essigäther die reine Base vom Schmelzpunkt 168,5—169,0°. Die Elementaranalyse ergab 5,21 N, 71,14 C und 6,42 H. Die Base erwies sich als nicht identisch mit Homochelidonin. Die alkoholische Lösung der noch nicht völlig gereinigten Base zeigte stark bläuliche Fluorescenz, die vielleicht durch Chelidoxanthin veranlaßt war. Der leichter lösliche Anteil der Bromhydrate wurde zunächst wiederholt umkristallisiert, dann nach Zusatz von Alkali mit Äther und wenig Essigäther ausgeschüttelt, und durch Umkristallisieren aus absolutem Äther gereinigt. Die reine Base schmilzt bei 142 bis 142,5° und ist nicht identisch mit Chelidonin.

Fungi.

Getrocknete Steinpilze unterwarf H. Haensel[1]) der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen und erhielt 0,056 % Öl von tief dunkelbrauner Farbe und angenehmem Pilzgeruch. Der Schmelzpunkt dieses Pilzöles lag bei + 34°, in Äther war es nicht völlig löslich, noch weniger in hochprozentigem Alkohol oder heißem Wasser.

Unempfindlichkeit mancher Pilze gegen Kupfervitriol[2]). Bekanntlich ist das Kupfervitriol ein starkes Gift für das Protoplasma der Pflanzen und Tiere. Bei manchen Algen findet sich sogar ganz unerwartete Empfindlichkeit gegen Kupfersalze, z. B. bei Spirogyren. Sie werden nach Naegeli noch durch Kupfervitriol von 1:1000000 geschädigt. Hefe, welche 5 Tage lang in 0,1 %iger Kupfervitriollösung (50 g Hefe auf 500 ccm Lösung) gelegen hatte, zeigte unter dem Mikroskop noch kein durchaus verändertes Aussehen; in vielen Hefezellen allerdings war der Inhalt kontrahiert. Es mußte ein Teil der Hefezellen abgestorben sein, weil schon am dritten Tage von unten her eine bräunliche Färbung in der Flüssigkeit aufgetreten war, was auf ein Austreten von färbenden Sub-

---

1) H. Haensel, Pirna, Geschäftsber. 1903, I. Viertelj.
2) Durch Pharm. Centralh. 1903, 253.

stanzen aus den Hefezellen gedeutet werden muß. Das Gärvermögen war nach 5 Tagen noch vollständig erhalten. Es wurde sowohl Rohrzucker, als auch reiner Malzzucker kräftig vergoren. Demnach sind auch die Enzyme Invertin und Glukase noch aktiv gewesen. Nach 10 Tagen zeigte sich eine Haut auf der Kupfervitriollösung, welche aus lauter kleinen Hefezellen, die lebhaft sproßten, bestand. Es gibt somit eine Hefeart, welche bei Gegenwart von 0,1 % Kupfervitriol wächst und assimiliert. Das assimilierende Plasma und das Vermehrungsplasma werden also durch 0,1 % Kupfervitriol nicht abgetötet — binnen 10 Tagen. In 0,05 %iger Kupfervitriollösung bildete sich binnen gleicher Zeit eine Haut, welche aus Bakterien bestand, die Hefezellen umsponnen hielten. In 0,02 %iger Kupfervitriollösung entstand schon binnen 6 Tagen eine Pilzhaut; auch war die Flüssigkeit trüb von Bakterien. Ersterer Rasen (10,2 g) war nach dem Abtrocknen stark grün auf der unteren Seite, hatte also Kupfersalz an sich (basisches Kupferkarbonat? — Dasselbe löste sich in Salzsäure unter Gasentwicklung auf). Als diese von Schimmel befreiten Lösungen noch weiter stehen blieben, bildete sich von neuem eine Schimmeldecke. Es besitzen somit einzelne Organismen gegen dieses sonst so starke Gift eine sehr erhebliche Resistenz. Assimilation, Wachstum und Zellteilung finden bei jenem Schimmelpilz sogar noch bei Gegenwart von 1 % Kupfervitriol statt.

Bestandteile der Hefe. Aus untergäriger Bierhefe konnten O. Hinsberg und E. Roos [1]) folgende Verbindungen isolieren: 1. Hefecholesterin $C_{26}H_{44}O$, farblose Blättchen vom Schmp. 159°. 2. Ätherisches Öl der Hefe; farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, welches in konzentriertem Zustande nach Hyacinthen, in verdünntem nach Hefe riecht. Es ist der Träger des spezifischen Hefegeruchs. 3. Mehrere Fettsäuren, von denen eine von der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ farb- und glanzlose Blättchen vom Schmp. 56° bildet. Die beiden anderen Säuren wurden als farbloses Öl erhalten und scheinen die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_2$ und $C_{18}H_{34}O_2$ zu besitzen.

Eine therapeutisch wirksame Substanz aus der Hefe, Cerolin, Fettsubstanz der Hefe; von E. Roos und O. Hinsberg [2]). Ganz allgemein wird von allen, die sich mit der therapeutischen Wirkung der Hefe befassen, die Gärwirkung, der Gehalt der Hefe an Zymase als Ursache der Heilwirkung in erster Linie angenommen. Erfahrungen mit dem nicht mehr gärungsfähigen Produkt brachten die Verff. zu der Anschauung, daß die Hefe eine durch Hitze nicht zerstörbare Substanz enthalten müsse, auf welche die abführende Wirkung der Hefe wenigstens teilweise zurückzuführen ist. Sie fanden dann, daß getrocknete Hefe an Alkohol eine Substanz abgibt, die abführend wirkt, während der Extraktionsrückstand kaum mehr in diesem Sinne wirkt. Wurde der eingedampfte alkoholische

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, 38, 1.
2) Münch. med. Wchschr. 1903, 1194.

Auszug in der Wärme in Natronlauge gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, so blieb das abführende Prinzip in der alkalischen Lösung. In letzterer entsteht auf Zusatz von Chlorcalciumlösung ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen, an der Luft getrocknet und dann so zu Pillen verarbeitet wurde, daß eine Pille etwa 1 g Hefe entsprach. Diese Pillen wirkten abführend, während das eingedampfte Filtrat vom Kalkniederschlage keine oder nur eine minimale abführende Wirkung zeigte. Die Untersuchung des alkoholischen Extraktes der Hefe ergab, daß dasselbe keine oder nur ganz geringe Mengen freier Fettsäuren enthält, wohl aber erhebliche Mengen neutralen Fettes. Der Fettgehalt der getrockneten Hefe beträgt etwa 3 %. In dem alkoholischen Extrakt sind stets kleine Mengen von Cholesterin vorhanden und Spuren von ätherischem Öl, welche beiden Bestandteile für die therapeutische Wirkung nicht in Betracht kommen. Verff. nennen das Hefefett, das von C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof dargestellt wurde, *Cerolin*. Als durchschnittliche, ohne Bedenken übrigens überschreitbare Dosis wäre etwa dreimal 0,1—0,2 g zu betrachten. Möglicherweise ist es empfehlenswerter, das Extrakt als Seife zu verabreichen. Über die Wirksamkeit des Cerolins bei Furunkulose gaben die angestellten Versuche kein abschließendes Urteil.

Dauerhefe und Gärungsprobe; von Egmont Münzer[1]). Als seiner Zeit die Entdeckung Buchners, daß die Gärwirkung der Hefe auf einem Fermente beruhe, allgemein bekannt wurde, lag es nahe, an die Verwendung dieses Fermentes zur Anstellung der Gärungsprobe zu denken. Verf. hat mit 2 Dauerhefen Versuche im Lohnsteinschen Apparate zur Bestimmung des Zuckers im Harne angestellt, und zwar mit Furonculine von H. de Pury und dem Zymin von Buchner und Rapp. Die Versuche mit Furonculine ergaben ungenaue Resultate. Bei der Verwendung von Zymin zeigte es sich, daß letzteres, mit Wasser zusammengebracht, sofort die Erscheinungen der Selbstgärung mit Entwickelung von Kohlensäure ergibt. Diese Selbstgärung des Zymins kann nur darauf beruhen, daß in dem getrockneten Hefepräparate eine vergärbare Kohlehydratgruppe enthalten ist. Warum die lebende Hefezelle dieses in ihr enthaltene Kohlehydrat nicht oder jedenfalls erst unter besonderen Umständen (Hunger?) angreift, bedarf weiterer Untersuchung.

Über medizinische Anwendungen der Hefe; von A. Kwisda[2]). Verf. gab eine kurze Beschreibung der zur Zeit für medizinische Zwecke angewendeten Präparate aus Hefe, z. B. Ovos, Sitogen, Hefeeiweiß, Zymin, arsenhaltige und eisenhaltige Hefe. Außerdem wurde die Wirkung der reinen Hefe bei verschiedenen Krankheiten beschrieben.

Neue Beobachtungen über die Vegetationsformen des Mutter-

1) Münch. med. Wochenschr. 1903, 1949.
2) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1903, 799.

kornpilzes; von C. Engelke[1]). Um künstliche Infektionen der Roggenblüten mit Claviceps herbeizuführen, versuchte Verf. die Sphacelia-Sporen rein zu kultivieren. Dies gelang aber nicht, da sich stets Verunreinigungen durch Schimmelpilze in den Kulturen fanden. Verf. ging deshalb von den Perithecien aus. Wenn die unter einer Glocke feucht gehaltenen Perithecienköpfchen nach dem Abheben der Glocke den Sonnenstrahlen ausgesetzt wurden, so wurden bei Berührung der Stiele mit einer Nadel die Sporen bis zu einer Höhe von 6 cm als feine glänzende Wolke angeschleudert. Dadurch wurden die Sporen leicht rein gewonnen und konnten auf Nährsubstraten weiter kultiviert werden. Die Infektion des Fruchtknotens findet stets durch Einwachsen der Keimschläuche der Sporen in das Narbengewebe statt. Sobald der Pollenschlauch eingedrungen ist, findet keine Infektion mehr statt. Die Sekretion des Sphacelia-Stadiums, die bisher dem Pilze zugeschrieben wurde, geht vom Narbengewebe aus. Da die Roggenblüten nacheinander aufblühen, so kann niemals eine Infektion aller Blüten einer Ähre in der Natur stattfinden. Ob dies dagegen künstlich möglich ist, sollen spätere Versuche ergeben.

Robert Stäger[2]) hat zahlreiche *Infektionsversuche mit Gramineen bewohnenden Claviceps-Arten* ausgeführt, aus denen u. a. hervorgeht, daß sich Claviceps purpurea Tul. leicht auf folgende Gräser übertragen läßt: Secale cereale, Anthoxanthum odoratum, Hierochloa borealis, Arrhenatherum elatius, Dactylis glomerata, Hordeum murinum, Festuca pratensis, Gerste, Phalaris arundinacea, Briza media, Calamagrostis arundinacea, Poa pratensis, P. caesia, P. sudetica, P. hybrida, P. compressa, Bromus sterilis. — Bezüglich der Einzelheiten der Versuche sowie der sonstigen Ergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Zur Toxikologie des Fliegenschwammes; von Harmsen[3]). Seit der grundlegenden Arbeit von Schmiedeberg und Koppe (1869) hat sich, obgleich Schmiedeberg in seiner Abhandlung sich sehr vorsichtig darüber ausspricht, ziemlich allgemein die Vorstellung verbreitet, als ob die Fliegenpilzvergiftung im wesentlichen identisch mit der Muskarinvergiftung sei. Aus den Versuchen von Harmsen geht jedoch hervor, daß neben dem Muskarin noch ein Gift in den Fliegenpilzen vorhanden ist, dessen Wirkungen durch Atropin nicht zu beseitigen sind, ein Krampfgift, das offenbar weit gefährlicher ist, als das Muskarin, da die meisten Tiere, welche die Wirkung in voller Ausbildung zeigten, zu Grunde gingen, selbst nach Behandlung mit Atropin. Mit der Isolierung dieser Substanz ist Verf. zur Zeit noch beschäftigt.

Über den Hausschwamm. Bei seinen Studien anläßlich der Redaktion einer zweiten Auflage von Hartigs »Hausschwammbuch« hat sich C. v. Tubeuf[4]) mit folgenden Fragen beschäftigt: 1. Kommt

1) Hedwigia 1903, Beibl. 221. 2) Botan.-Ztg. 1903, Heft VI—VII.
3) Ver.-Beil. d. dtsch. med. Wchschr. 1903. 101.
4) Naturw. Ztschr. f. Land- u. Forstwirtsch. 1903, I, 89.

der Hausschwamm in unseren Waldungen häufig vor, und ist mit einer Gefahr seiner Verschleppung aus dem Walde praktisch zu rechnen? 2. Vermag der Hausschwamm als Parasit im Holze lebender Bäume zu gedeihen? 3. Unter welchen Bedingungen keimen die Basidiosporen? 4. Besitzt der Hausschwamm außer den Basidiosporen noch andere Vermehrungsorgane? 5. Wie überwintert der Hausschwamm? In der Literatur liegen zwar zahlreiche Angaben vor, aus welchen sich der Schluß ziehen läßt, daß der Hausschwamm hier und da im Walde frei vorkommt. Indessen ist er doch nur als seltener Gast unserer Wälder zu bezeichnen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich in allen bisher beobachteten Fällen um Verschleppungen aus menschlichen Wohnstätten in den Wald hinaus handele. Demnach ist wohl auch nur selten praktisch mit einer Gefahr der Verschleppung aus dem Walde zu rechnen. Frage 2, ob der Hausschwamm als Parasit im Stamme lebender Bäume vorkommt, harrt noch der Beantwortung. Der bejahenden Behauptung von Hennings steht gegenüber, daß alle bisher angestellten Infektionsversuche erfolglos waren. Auch die Frage 3 nach den Keimungsbedingungen der Basidiosporen ist seit Hartigs und Brefelds Versuchen nicht weiter gefördert worden. Von anderen Vermehrungsorganen sind als sicher bekannt nur die von v. Tubeuf in Kulturen beobachteten Gemmen (Chlamydosporen) zu erwähnen, über deren Entstehungsbedingungen und Auftreten (außerhalb künstlicher Kulturen) noch nichts bekannt ist. Ob bei der Überwinterung des Hausschwammes, dessen Vegetationsmycel nach Hartig gegen Frost, Hitze und Trockenheit sehr empfindlich ist, Rhizomorphen oder Gemmen eine Rolle spielen, ist ebenfalls noch zu ermitteln. Ähnlich wie v. Tubeuf sucht Möller[1]) der Frage näher zu treten, ob tatsächlich der Hausschwamm mit dem Bauholze aus dem Walde in Neubauten verschleppt wird. Daß die Fruchtkörper bisher selten im Walde beobachtet wurden, ist kein Beweis gegen die Henningsche Behauptung. Allem Anscheine nach ist der Hausschwamm ein im Verborgenen schleichender Bewohner des Waldes, der seine Anwesenheit nur selten unter besonders günstigen Umständen durch Ausbildung der Fruchtkörper verrät. Eine der v. Tubeuf aufgeworfenen Fragen wird von Möller in vollkommen abschließender Weise beantwortet, nämlich die Frage nach den Keimungsbedingungen der Basidiosporen. Während die Keimung in reinem Wasser nicht erfolgt, verläuft sie ganz normal in Bierwürze bei 25°. Günstigen Einfluß hat ein Zusatz von phosphorsaurem Ammonium. Aus den Keimschläuchen wächst ein flockiges Mycel heran. Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß die seitlichen Verzweigungen des Mycels durchaus nicht immer von Schnallenzellen entspringen, weshalb diese Erscheinung kein absolut sicheres Erkennungsmerkmal für Hausschwammmycel darstellt.

Über die Prüfung des Bauholzes auf Hausschwamm-Keim-

1) Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen 1903, 35, 225.

gehalt. Es wird folgendes empirische Verfahren empfohlen: Von den Stammenden der Bauhölzer abgeschnittene Probestücke werden zunächst mit Wasser, dann mit Fruchtsaft und schließlich mit verdünnter Ammoniaksalzlösung getränkt, darauf in verschlossenen Gefäßen an dunkele und mäßig warme Orte gebracht. Etwa vorhandene Keime werden sich unter diesen Verhältnissen bald zu einer dem Auge sichtbaren Form als Hausschwamm entwickeln [1].

Über die charakteristischen Merkmale des Myceliums der Trüffel machte L. Matruchot [2]) Mitteilungen. Bei *Tuber melanosporum* und *T. uncinatum* zeigt das Mycelium je nach dem Entwickelungsstadium sehr charakteristische Farbenveränderungen. Im Anfange der Entwickelung ist es farblos, nach wenigen Tagen wird es rosa, dann hell gelbrot, später geht die Farbe in grün über, im Alter von einigen Monaten ist es gelblichbraun gefärbt. Im Jugendzustande sind die Fäden zu Strängen vereinigt. Das Mycelium ist immer leicht von seinem Substrat loszulösen. Es ist gewöhnlich mit Scheidewänden versehen. Die Fäden erreichen einen Durchmesser von 8—10 μ. Das Mycelium zeigt niemals Conidienformen, es treten nur Sklerotien in geringer Anzahl auf, welche in keinem Entwickelungsstadium gallertartig sind.

Oxydation des Morphins durch den Saft von Russula delica; von J. Bougault [3]. Nach früheren Beobachtungen von Bourquelot wird in einer alkoholischen Morphinlösung durch den Saft von Russula delica ein Niederschlag erzeugt, in dem dieser Autor ein Oxydationsprodukt des Morphins vermutete. Wie Verf. gefunden hat, ist der in einer Lösung von Morphinchlorhydrat durch den Saft des erwähnten Pilzes entstehende Niederschlag identisch mit dem Chlorhydrat des Oxymorphins (Pseudomorphins, Dehydromorphins oder Oxydimorphins), welches nach Polstorff durch Oxydation des Morphins mittels Ferricyankalium in alkalischer Lösung erhalten wird. — Das Oxymorphin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; das beste Lösungsmittel ist nach Lamal ammoniakalischer Amylalkohol. Vom Morphin läßt sich das Oxymorphin am besten dadurch trennen, daß man das Gemisch in die Sulfate überführt und dieselben sodann mit Wasser, in dem das Oxymorphinsulfat schwer löslich ist, auslaugt. — Kleine Mengen von Oxymorphin können durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Versetzen der Lösung mit einem Tropfen einer sehr verdünnten Formollösung identifiziert werden; die Flüssigkeit färbt sich bei Gegenwart von Oxymorphin grün, bei Gegenwart von Morphin dagegen intensiv rotviolett.

Gentianaceae.

Als Verfälschung von Herba Centaurei minor. beobachtete A. v. Vogl [4] häufiger Teile des Weidenröschens, Chamaenerium

1) Baumaterialienkunde 7, 320; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 875.
2) Compt. rend. 1903, 1337. 3) Ebenda 134, 1361.
4) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1903, 141, 169.

angustifolium Scop. v. Vogl gab eine genaue Beschreibung von Herba Centaurei min. und fand, daß bei der mikroskopischen Charakteristik der oxalsaure Kalk in Kristallen eine hervorragende Rolle spielt, da derselbe in den Blättern von Erythraea Centaureum massenhaft vorkommt, in den Blättern des Weidenröschens aber fehlt.

Die Zuckerarten des Enzianpulvers und Enzianextraktes. Nach Bourquelot und Hérissey[1]) enthält die frische Enzianwurzel eine Hexobiose (Saccharose), eine Hexotriose (Gentianose) und ein Glykosid (Gentiopikrin), welches sich unter dem Einflusse des Emulsins in Glukose und Dextrose spaltet. Außerdem enthält die Enzianwurzel noch reduzierende Zuckerarten (Glukose und Lävulose) in beträchtlicher Menge. Saccharose, Gentianose und Gentiopikrin verschwinden zum Teil während des Trocknens der Wurzel. Bekanntlich verlangen die Käufer eine Wurzel von dunkelem Bruche und die Verkäufer erreichen dies dadurch, daß sie die Wurzel eine 8tägige Fermentation in Haufen durchmachen lassen. Eine solche Wurzel gibt nur 13 % Extrakt, während sie bei einfachem Trocknen davon 40 % liefert. Um die dabei obwaltenden Verhältnisse aufzuklären, erschöpften Bourquelot und Hérissey Enzianpulver mit Alkohol, dampften bis zur Extraktdicke ab, nahmen den Rückstand mit Thymolwasser auf, klärten mit Bleiessig und bestimmten den Gehalt der Lösung an reduzierenden Zuckerarten zu 10,85 %. Dieselbe Lösung gab nach dem Behandeln mit Invertin 13,95 % reduzierende Zucker, nach der Einwirkung von Emulsin aber sogar 15,2 %. Daraus ergibt sich, daß das Enzianpulver noch eine gewisse Menge Saccharose oder Gentianose oder beide zugleich enthält. Nach den Untersuchungen der Verff. enthält das Pulver Invertin und ein dem Emulsin ähnliches Ferment. Da die Gentiobiose vom Emulsin nicht angegriffen wird, konnte sie von Bourquelot und Hérissey im wässrigen Enzianextrakte nachgewiesen werden.

Chininpflanzen nennt Mercks Report die Blüte und Pflanze von *Sabbatia Elliottii* (Gentianaceen), die von Dabrey Palmer kurz beschrieben wurden. Dieser interessanten Abhandlung ist zu entnehmen, daß diese kleine, hübsche Pflanze, welche besonders in Nord- und Süd-Carolina gedeiht, hauptsächlich während ihrer Blütezeit von August bis Oktober hervorragende antipyretische Eigenschaften besitzen und auch ganz ähnlich dem Chinin intensiv bitter schmecken soll. Die Pflanze wird 12—18 Zoll hoch und hat kleine, hellgrüne, sitzende Blätter, kleine, langgestielte weiße Blüten mit einem gelben Kreise in der Mitte. Die Eingeborenen hatten schon lange die fieberwidrigen Eigenschaften der Pflanze erkannt und gebrauchten sie, da sie ihre wirksamen Bestandteile auch an kochendes Wasser abgibt, als Teeaufguß. Die Wirkung tritt nach kurzer Zeit ein und äußert sich schließlich, genau wie beim Chinin, in einem sausenden Gefühl im Kopfe[2]).

---

1) Rép. de Pharm. 1903, 61; d. Pharm. Centralh. 1903, 282.
2) Durch Pharm. Ztg. 1903, 424.

Geraniaceae.

Nach den *Untersuchungen über die Verteilung der Riechstoffe im Geranium* von Charbot und Laboue[1]) nimmt die flüchtige Acidität vom Blatte nach dem Stengel zu ab. Außerdem sind die terpenartigen Körper des Geraniums ganz im Blatte abgelagert. Damit im Zusammenhange sind die Blüten dieser Pflanze ganz geruchlos, während die Blätter einen ganz durchdringenden Geruch verbreiten.

Globulariaceae.

Globularia Alypum. Aus den Blättern von Globularia Alypum Linné, die in Frankreich viel als Abführmittel angewendet werden, isolierte Tiemann[2]) eine *Globulariasäure:* $C_{26}H_{32}O_7$ vom Schmp. 228—230°, *Pikroglobularin:* $C_{24}H_{30}O_7$ und *Globulariacitrin:* $C_{27}H_{30}O_{16}$. Dieses den Flavonglykosiden ähnliche Globularia-Farbstoff-Glykosid lieferte beim Spalten Quercetin, Glykose und Rhamnose. Außerdem fand Verf. in den Globulariablättern noch reichliche Mengen Cholin.

Gramineae.

Andropogon citratus in Kamerun. Nach einer Notiz im »Tropenpflanzer« wird im botanischen Garten in Viktoria in Kamerun unter dem Namen Andropogon citratus eine Grasart kultiviert, die nach einer Untersuchung von Strunk[3]) ein Öl liefert, das dem Anschein nach mit Citronellöl identisch ist. Strunk destillierte 10 kg des frischen Grases mit Wasser, wobei er 0,38 % Öl erhielt. Mit den ihm zur Verfügung stehenden primitiven Hilfsmitteln konnte er feststellen, daß dieses Öl etwa 15 % eines Aldehyds enthält, der mit Citronellal identisch zu sein scheint. Demnach wäre die in Viktoria angebaute Grasart, deren Spezies sich bisher nicht sicher feststellen ließ, weil die Pflanze nie zur Blüte gelangte, wohl identisch mit der in Ostindien in großem Maßstabe zur Citronell-Ölgewinnung kultivierten Andropogon Nardus L.

Über eine neue albuminoïde Substanz aus dem Maissamen; von E. Donard und H. Labbé[4]). Wird zuvor durch Benzol entfettetes Maismehl mit siedendem Amylalkohol erschöpft, so geht ein Teil der Proteïnstoffe des Mais in Lösung, während das Gluten ungelöst bleibt. Die in siedendem Amylalkohol lösliche, durch Benzol aus dieser Lösung fällbare albuminoïde Substanz nennen die Verff. *Maïsin.* Die Ausbeute beträgt 4—4,5 %; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{184}H_{300}N_{46}O_{51}S$. In kaltem und heißem Wasser und Salzlösungen ist das Maïsin unlöslich, durch längeres Kochen mit Wasser wird es jedoch in geringem Maße gespalten. Alkohol, Holzgeist und Aceton nehmen das Maïsin in der Hitze auf, scheiden es aber beim Erkalten, ev. erst auf Zusatz von

1) Chem.-Ztg. 1903, 686. 2) Archiv der Pharm. 1903, 289.
3) Bericht von Schimmel & Cie. 1902. 4) Compt. rend. 135, 744.

Äther, Benzin oder Kohlenwasserstoffen als gelbe, klebrige, zu hornartigen Stücken austrocknende Masse wieder ab. Beim Kochen mit verdünnten Säuren nimmt das in diesen unlösliche Maïsin einen eigentümlichen Geruch an. In verdünnten Alkalien ist das Maïsin leicht löslich; ebenso sind siedender Propyl- und Isobutylalkohol gute Lösungsmittel für das Maïsin. Siedender Isobutylalkohol löst 11—11,5 %, kalter Isobutylalkohol dagegen nur Spuren dieses Proteïns.

Blausäurebildung durch Enzyme in Sorghum; von H. B. Slade [1]). Da Vieh häufig durch den Genuß von grünem Sorghum vergiftet wird, untersuchte Verf. Proben des giftigen Rohres, um die Ursache zu bestimmen. Er fand, daß in den Stengeln der Pflanze in beträchtlichen Mengen Blausäure gebildet wird, während die Blätter weniger enthielten, die Wurzeln gar keine. Die getrocknete Pflanze behält die Fähigkeit der Blausäure-Bildung bei, woraus Verf. auf ein Enzym und ein entsprechendes Glukosid schloß. Das Enzym ist gegen Alkohol resistenter, als das Emulsin der Mandeln. Es wirkt nicht auf Amygdalin. Gleichzeitig mit der Bildung der Blausäure entsteht aus dem Glukosid eine Substanz, welche mit HCl und H_2SO_4 eine rosenrote Färbung gibt. Der Farbstoff wird durch Bleiessig gefällt, durch Alkalien entfärbt.

Hippocastanaceae.

Über die Ablagerung des Aesculins und Tannins im Kastanienbaum; von A. Goris [2]). Verf. hat die Verteilung des Aesculins und des Tannins in Aesculus Hippocastanum auf mikrochemischem Wege untersucht. Das Glykosid wies er durch die Sonnenscheinsche Reaktion, Einlegen der Schnitte in eine 0,2—0,25 % Eisen enthaltende Salpetersäure (spez. Gew. 1,33) während 2—4 Sekunden und darauf während einiger Minuten in Ammoniak, wobei eine violettrote Färbung eintritt, nach. Aesculin und Tannin sind nach den Ergebnissen der Untersuchung stets in den gleichen Zellbestandteiten enthalten und erfolgt die Bildung beider unabhängig von der Sonnenbestrahlung. Beide Bestandteile sind in Samen nicht enthalten, erscheinen aber, sobald das Würzelchen die Samenschale durchbohrt.

Iridaceae.

W. Tichomirow [3]) hat die Ergebnisse seiner *Untersuchungen über den russischen Safran* mitgeteilt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die mit vielen Abbildungen versehene Originalarbeit verwiesen werden. Im allgemeinen hat der Verf. nachgewiesen, daß Crocus sativus β-Pallassii Maw. = C. Pallassii Marschall-Bieberstein einen vorzüglichen, C. speciosus Marschall-Bieberstein einen

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 25, 55; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Compt. rend. 136, 902. 3) Arch. d. Pharm. 1903, 656.

guten Safran liefern kann. Letztere Art ist aus der Reihe der Verfälschungsmittel für Safran (s. Bergs Warenkunde) zu streichen.

Safran in der Krim. Die klimatischen Verhältnisse der Krim sind für die Kultur des Crocus sehr günstig, da dieser einen trocknen, heißen Sommer und einen warmen Herbst verlangt, damit sich reichlich Blüten entwickeln. W. Tichomirow[1]) gibt über den wild wachsenden Crocus der Krim, Crocus sativus L. s. Pallasi M. B., ein sehr günstiges Urteil ab, indem er sagt, daß daraus gewonnener Safran den höchsten Anforderungen der im Verkauf angetroffenen Ware entspricht. Auf eine Deßjätine Land werden gegen 300 Pud Crocuszwiebeln im Werte von 60 Kop. für 1 Pud gepflanzt und 56—60 Pud Blüten geerntet, die wiederum 112 Pfund Rohmaterial geben, welches nach dem Trocknen auf verzinnten Kupferpfannen 18—22 Pfund Safran gibt, etwa $^{1}/_{5}$—$^{1}/_{6}$ der frischen Blütenstempel. Von den Pflanzungen wird 4 Jahre hindurch geerntet. Der Ertrag im ersten Jahre ist 6 Pfund, im zweiten 20 Pfund, im dritten 54 Pfund und im vierten 32 Pfund. Im fünften Jahre wird die Pflanzung auf anderen Boden übergeführt, und die Zwiebeln werden herausgenommen, wobei das Dreifache der Auspflanzung erhalten wird.

Eigentümliche Kristalle auf den Safrannarben wurden von A. Nestler[2]) beobachtet. Ein solcher Safran unterscheidet sich von einem normalen Safran, mikroskopisch untersucht, entweder gar nicht oder man sieht, mit der Lupe betrachtend, an der Oberfläche der Narben kleine gelbliche Flecken, seltener einen schwachen, grauen Überzug. Geruch, Farbstoff und Färbevermögen sind vollständig normal; die einzelnen Narben haften nicht aneinander. Der Gehalt eines solchen Safrans an Asche betrug 2,65 %, der an Sand 0,12 %. Legt man eine solche Narbe in einen Tropfen Olivenöl und schabt mit einem Skalpell vorsichtig die Oberfläche ab, so sieht man mit Hilfe des Mikroskopes sehr zahlreiche gelbliche und farblose Kristalle, tafelförmige, schiefrhombische Prismen und pyramidenförmige Gestalten; letztere gleichen auffallend denen des Milchzuckers. Ihre mikrochemischen Reaktionen weisen auch auf eine Zuckerart hin. Verf. ist der Ansicht, daß hier wahrscheinlich keine Verfälschung vorliegt und daß diese Beobachtungen mit denen übereinstimmen, welche bereits A. Vogl erwähnt hat: »An altem, an der Oberfläche graulich verfärbten (österreichischen) Safran sieht man bei schwacher Vergrößerung in reflektiertem Lichte einen ununterbrochenen, weißlichen, flockigen Anflug; bei stärkerer Vergrößerung erweisen sich die weißlichen Stellen zum Teil als Aggregate von glänzenden, farblosen, prismatischen Kristallen«. Vogl sagt nichts über die Entstehung dieser Kristalle; aber aus jener Bemerkung geht hervor, daß er dieselben als natürlichen Bestandteil des Safrans ansieht. Auch Müller[3]) untersuchte diese kleinen

---

1) Pharm. Journ. 1903, 42, 1485; d. Pharm. Ztg. 1903, 983.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1034; Pharm. Ztg. 1903, 993. 3) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1903, 823.

Kriställchen und wies nach, daß dieselben nicht aus Oxalat bestehen, hat aber auch deren chemische Natur nicht ermitteln können.

Labiatae.

Eine algerische Pflanze *Origanum floribundum* Munbg. s. *cinereum* De Noë ist nach Battandier[1]) eine Quelle zur Thymolgewinnung. Das ätherische Öl derselben gibt an alkalische Lösungen ungefähr 1/4 seines Volumens Phenole ab, das nahezu vollständig aus Thymol besteht und daneben etwas Carvacrol zu enthalten scheint.

Lauraceae.

Ceylon-Zimt; von Stuhlmann[2]). Bei Colombo hatte Stuhlmann Gelegenheit, eine Pflanzung von Ceylon-Zimt zu besuchen und berichtete darüber folgendes: Die ganze Kultur ist in den Händen von Eingeborenen, von denen man nur sehr schwer genaue Angaben erlangen kann. Die Pflanze gedeiht von der Meeresküste bis zu bedeutender Höhe, gibt aber auf dem fast reinen Sande der Küste ein feineres Produkt. Wind ist ihr nicht sehr schädlich. Die Samen werden in Saatbeete gelegt und die Pflänzchen in 4 bis 6 Fuß Entfernung ausgepflanzt. Sie werden nur 2—3 m hoch, da man stets die Triebe abschneidet. Exemplare von 50—60 Jahren Alter hatten einen ganz dicken, pilzartigen Wurzelstock, aus dem 6—10 junge Schüsse hervorkamen. Man schneidet zweimal im Jahr. Das Produkt der späten Schüsse ist immer besser als das erste der jungen Pflanze. Die ausgereiften holzigen, etwa fingerdicken und 2 m langen Schüsse werden mit einem Hackmesser abgeschnitten, die Blätter und der obere dünne Teil entfernt, von dem noch etwas »Cinnamon-chips« (Schnitzel) oder Öl gewonnen werden können. Der Stock wird in etwa 2 Fuß Länge geringelt; dann werden 2—3 Längskerben in die Rinde gemacht, und endlich wird die Rinde mit einem Messer losgelöst, das zum Einschneiden eine scharfe Kante hat, sonst aber zum Loslösen der Rinde stumpf ist. Die Rindenstücke werden auf einen kleinen Holzbock gelegt und die äußere Borke mit einem kleinen sichelförmigen Messer abgekratzt. Mehrere der röhrenförmigen Rindenstücke werden ineinander gesteckt, im Schatten auf Gerüsten getrocknet und in zylinderförmige Ballen verpackt.

Das flüchtige Öl der Rinde von Cinnamomum pedatinervium, eines auf den Fidschiinseln heimischen Baumes, besteht nach den Untersuchungen Gouldings[3]) aus 15—20 % Terpen, 30 % Alkoholen (ganz oder zum großen Teil Linalool), 1,5 % Ester, 40 bis 50 % Safrol, 1 % Eugenol und 3 % Eugenolmethyläther. Der Geruch ist angenehm würzig.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 16, 536. 2) Tropenpflanzer 1903, Beih. No. I, 56. 3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 227.

Lichenes.

W. Zopf[1]) brachte weitere Mitteilungen zur Kenntnis der *Flechtenstoffe*. *Acarospora chlorophana* oder Lecanora flava β chlorophana enthält neben Rhizokarpsäure etwa 3 % *Pleopsidsäure* $C_{17}H_{28}O_4$. Es ist eine zweibasische linksdrehende Säure, die von Ätzalkalien und Alkalikarbonaten leicht gelöst wird. — *Lecanora sulphurea*, gesammelt auf Granitquadern einer Kirche in Ostfriesland, enthielt Usninsäure, Sordidin und Zeorin, alle drei schon aus anderen Flechten bekannt. — *Usnea hista* erzeugt, wie die Untersuchung ergab Usninsäure, Histinsäure, Atranorsäure und Alectorsäure. — *Cladina destricta,* auf Heideboden bei Ahlhorn im Oldenburgischen gesammelt, erzeugt *Lävousninsäure*, einen farblosen, noch nicht festgestellten Körper und *Destriktinsäure*. Letztere ist neu, in Wasser unlöslich, in siedendem Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig äußerst schwer löslich. Die Äther- und Chloroformlösungen fluoreszieren etwas ins Bläuliche bezw. Violette. Eine nähere Untersuchung der Säure war nicht möglich, da sie nur in sehr geringer Menge vorhanden war. In den nahe verwandten Cladina amaurocraea und Cl. uncialis kommt sie nicht vor.

E. Senft[2]) hat *die auf Cascarillrinde vorkommenden Flechten* bestimmt. Er fand hierbei eine neue Art auf, welche er als *Arthonia Voglii* bezeichnet. Die Flechten der Cascarillrinde besitzen unter Umständen diagnostischen Wert; besonders charakteristisch für die Rinde sind: Trypethelium Eluteria Spreng., Arthopyrenia planorbis Müller Arg., Anthracothecium Cascarillae Müller Arg., Arthonia polymorpha Ach., Phalographina pachnodes Müller Arg.

Liliaceae.

Über *Aloë-Handelssorten* berichtete M. J. Wilbert[3]) in einer sehr ausführlichen Arbeit. Hiernach werden die verschiedenen Aloëarten, nämlich Kap-Aloë, Socotra-Aloë, Barbados-Aloë, Curaçao-Aloë in zwei große Gruppen eingeteilt und zwar die eine, welche Barbaloïn mit wenig oder gar keinem Isobarbaloïn enthält (Socotra- und Kap-Aloë) und die andere mit einem beträchtlichen Gehalt an Isobarbaloïn in Verbindung mit Barbaloïn (Barbados- und Curaçao-Aloë). Es wird ferner die Forderung aufgestellt, daß in beiden Gruppen Emodin durch Bornträgers Reagens nachweisbar sei. Die erstere, Barbaloin enthaltende Gruppe gibt mit Salpetersäure keine deutliche Rotfärbung, während dies bei der zweiten, Isobarbaloïn mit Barbaloïn enthaltenden Gruppe der Fall ist. Bezüglich der Verfälschung wird angegeben, daß fremde Bestandteile neuerdings wohl kaum mehr der Aloë beigemischt gefunden werden, daß aber häufig Substitutionen unter den einzelnen Handelssorten stattfinden. Für die teure Barbados-Aloë wird oft die bedeutend billigere Curaçao-Aloë untergeschoben, die auch häufig als Kap-

1) Liebigs Ann. Chem. 1903, 327, 317.
2) Zeitschr. d. österr. allg. Apoth.-Ver. 1903, 891.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1903, 264; d. Pharm. Ztg. 1903, 636.

oder Socotra-Aloë verkauft wird. Es wird ferner vorgeschlagen, die Prüfung mit Salpetersäure in der Weise vorzunehmen, daß man 5 ccm HNO_3 in eine kleine Schale gibt und hierüber 0,05 g feinst gepulverte Aloë streut, nicht aber ein Stückchen Aloë mit Salpetersäure betupft, um die Färbung zu beobachten. Schließlich soll Aloë nicht mehr als 10 p. c. Wasser enthalten und nicht über 3,5 p. c. Aschenrückstand hinterlassen und fast völlig löslich in Alkohol (50 %), in Essigsäure und Ammoniak (1 %) sein.

Einen kurzen Bericht über *Barbados-Aloë* erstattete W. G. Freeman [1]). Demselben ist zu entnehmen, daß die Produktion der Barbados-Aloë stetig zurückgeht; es werden nun Vorschläge gemacht, die diesem recht fühlbaren Mangel abhelfen sollen. Die in Barbados kultivierte Aloë-Art konnte nicht mit Sicherheit identifiziert werden, doch scheint sie, ebenso wie die Curaçaodroge Aloë chinensis zu sein; bemerkenswert ist, daß auch die Curaçao-Aloë im Handel gewöhnlich Barbados-Aloë heißt. Zur Darstellung der Aloë, die sich im allgemeinen auf die gewöhnliche Art und Weise abspielt, ist zu erwähnen, daß die Eindickung des Saftes in kupfernen Kesseln über freiem Feuer stattfindet. Freemann glaubt nun dieser Herstellungsmethode mit die Schuld an der geringeren Wirksamkeit und sonstigen äußeren Mängeln geben zu müssen und empfiehlt, an Stelle dessen Dampfheizung einzuführen. Ferner gibt er als wesentlichen Umstand zur Hebung der Aloë-Industrie an, daß nicht nur geringe Sorten Barbados-Aloë hergestellt werden sollten, sondern daß man darauf bedacht sein müsse, eine möglichst tadellose und in bezug auf Farbe und Aussehen gleichmäßige Ware zu produzieren. Schließlich wird noch der Vorschlag gemacht, an Stelle der bisherigen Spezies (Aloë chinensis) Socotra-Aloë (Aloë Perryi) zu kultivieren, um auf diese Weise eine medizinisch wirksamere Aloë zu gewinnen.

Über Cap-Aloësorten. Über die Untersuchung zweier Aloësorten, die sich sowohl im Aussehen, wie in ihrem chemischen Verhalten nicht unwesentlich von den bekannten Aloësorten unterscheiden, berichtete J. Aschan [2]). Die eine stammt nachweislich von Aloë ferox Mill., während die Herkunft der anderen nicht bekannt ist. Bei der Ferox-Aloë führte die Léger'sche Bestimmung des Aloïns zum erstenmal nicht zum Ziel, auch die Schäfer'sche Methode ergab nur einen ganz geringen Prozentgehalt. Aschan hat zur Aloïnbestimmung in dieser Aloësorte die Léger'sche Methode in der Weise abgeändert, daß er 500 g Aloë mit 1500 ccm Chloroform und 600 ccm wasserfreiem Methylalkohol 4 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzte, nach dem Erkalten abgoß, im Wasserbade abdestillierte und den Rückstand mit absolutem Alkohol aufnahm und zum Kristallisieren hinstellte. Aber auch nach dieser Methode, die sich bei Barbados- und Natal-Aloë bewährte, war das Aloïn nicht zu erhalten. So war Aschan

1) The Chemist and Druggist 1902, 857; d. Pharm. Ztg. 1903, 77.
2) Arch. d. Pharm. 1903, 340.

auf die Schäfer'sche Methode, die bei anderen Aloësorten versagte, angewiesen. Das Aloïn aus Ferox-Aloë hatte den Schmelzpunkt 142°, kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Die Elementaranalyse ergab im Mittel aus 5 Bestimmungen 59,99 % C und 5,63 % H, entsprechend der Formel: $C_{16}H_{18}O_7$ für Cap-Aloïn. Die Molekulargewichtsbestimmung mittels Siedepunkterhöhung ergab im Mittel aus 6 Bestimmungen das Molekulargewicht 329,7, entsprechend $C_{16}H_{18}O_7$ = 322. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung dürfte die neuere Léger'sche Ansicht, Aloïn sei ein Kondensationsprodukt aus Methyldioxyanthrachinon und einer Aldopentose von der Formel: $C_{21}H_{20}O_9$ und dem Mol.-Gew. 416, nicht haltbar sein. Ebenso konnte Aschan die Abwesenheit von Methoxyl nachweisen, so daß anzunehmen ist, daß Methoxyl nur im Natal-Aloïn ständig vorkommt, aber nicht in allen Cap- und Barbados-Aloïnen. Im Anschluß an die Untersuchung des Ferox-Aloïns gibt Aschan eine Zusammenstellung der Reaktionen verschiedener Aloïne. Emodin wurde in der Ferox-Aloë nur in geringen Mengen gefunden. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 216° bestimmt, und die Elementaranalyse ergab die Formel: $C_{15}H_{10}O_5$. Das Harz der Ferox-Aloë verhielt sich ganz verschieden von dem aus Cap-, Natal- und Barbados-Aloë dargestellten; es ließ sich keine Zimtsäure oder Paracumarsäure isolieren, während die Harze der Cap- und Natal-Aloë als Paracumasäureester und der Barbados-Aloë als Zimtsäureester eines Aloresinotannols anzusehen sind. Das Feroxaloresinotannol steht in der Mitte zwischen dem Barbado- und dem Nataloresinotannol. Nach Aschan ist das Harz der Feroxaloë als ein Glykosid anzusehen. Die zweite Aloësorte gehört dem Hepaticatyp an, trotz ihres Gehaltes an Nataloïn. Die Ausbeute an Aloïn nach Léger ergab etwa 15 %. Aus Essigsäure, dann aus Alkohol umkristallisiert hatte es den Schmelzpunkt 191°. Die Elementaranalyse stimmte auf die Formel: $C_{16}H_{18}O_7$. Eine Methoxylgruppe wurde nachgewiesen. Aus dem Harz wurde Parakumarsäure isoliert. Das Aloresinotannol gab bei der Oxydation Pikrinsäure und Oxalsäure wie das Nataloresinotannol. Die Elementaranalyse ergab die Formel: $C_{23}H_{20}O_8$. Die erst untersuchte Ferox-Aloë mußte als ein Typ für sich angesehen werden, während die zweite Aloësorte sich als eine Natal-Aloë erweist.

Aloïngehalt verschiedener Aloësorten. Nach Léger[1]) ist der Aloïngehalt einiger Aloësorten folgendermaßen: Kap-Aloë enthält 6 % Barbaloïn ohne Isobarbaloïn. Barbados-Aloë (englischen Handels) 5 % Aloïn mit sehr wenig Isobarbaloïn während die Barbados-Aloë des französischen Handels vielmehr von letzterem enthält. Ein Beweis, daß diese Aloësorten Produkte verschiedener Gattungen sind. Curacao-Aloë enthält 10 % Aloïne (Barbaloïn

1) Pharm. Post 1903, 4.

und Isobarbaloïn zu gleichen Teilen). Socotra-Aloë enthält 4 % Aloïne (Barbaloïn mit sehr wenig Isobarbaloïn). Natal-Aloë enthält weder Barbaloïn noch Isobarbaloïn. Die in derselben enthaltenen Aloïne sind das Nataloïn und das Homonataloïn. Zur Erkennung der einzelnen Aloësorten benutzt Léger [1]) das Natriumperoxyd. Durch dasselbe verliert die Aloëlösung ihre Gelbfärbung, wird zuerst braun, dann kirschrot, vermutlich durch den Emodingehalt der Aloë bewirkt. Die Natal-Aloë gibt indessen diese Färbung nicht. Vermittelst der Klunge'schen Reaktion, Behandlung einer Aloëlösung mit Kupfersulfat und nachherige Zugabe von etwas Chlornatrium und Alkohol, kann man die Aloësorten, die Barbaloïn enthalten, von denen unterscheiden, die Isobarbaloïn enthalten. Nur die letzteren geben die charakteristische Rotfärbung.

Raphiden in den Sabadillsamen. Bei der Identifizierung eines Pulvers als Sabadillsamenpulver fielen A. Nestler [2]) die öfters sichtbaren Raphiden oder mit Raphiden gefüllte Zellen auf. In der Literatur über die Anatomie des Sabadillsamens fand Verfasser das Vorkommen von Nadeln des oxalsauren Kalkes nicht erwähnt. Eine genaue Untersuchung intakter Samen zeigte jedoch, daß tatsächlich hier Raphiden und mitunter in nicht zu übersehender Menge vorkommen. Ein Längsschnitt durch den Samen läßt in dem braunen parenchymatischen Gewebe, welches auf die Epidermis der Samenschale folgt, Zellen erkennen, welche mit Nadeln von oxalsaurem Kalk erfüllt sind. Diese Raphidenzellen kommen hier nur vereinzelt vor und können leicht übersehen werden; in größerer Menge und daher sehr leicht nachweisbar sind sie in dem braunen Parenchym der schnabelartigen Erweiterung des Samens. Die Zellen mit Kristallnadeln sind etwas größer, als die übrigen Parenchymzellen, die Nadeln selbst durchschnittlich 50 μ lang.

Linaceae.

Über Flachswachs berichtete C. Hoffmeister [3]). Ihre Geschmeidigkeit und sog. »Griffigkeit« verdankt die Flachsfaser einer an ihrer Oberfläche befindlichen fettartigen Substanz. Durch Ausziehen mit Äther, Benzin usw. wird dieselbe erhalten. Aus einer heiß gesättigten Benzinlösung scheidet das Flachswachs sich in beinahe weißen, warzigen Körnern aus von 0,9083 spez. Gew. bei 15°. Entzündet verbrennt es mit leuchtender, stark rußender Flamme. Es gab folgende Zahlen: Säure 54,49, Verseifung 101,51, Äther 49,54, Reichert-Meißl 9,27, Jod 9,60, Hehner 98,31 und hinterließ 81,32 % unverseifbaren Rückstand. Nach der näheren Untersuchung ist das Flachswachs zu betrachten: Hauptmenge: unverseifbarer Rückstand, bestehend aus einem Ceresin ähnlichen Kohlenwasserstoffgemenge, ferner aus Cerylalkohol und Phytosterin. Der übrige Teil ist ein Gemenge der verschiedenen Fettsäuren, und zwar waren

---

1) Dies. Bericht 1902, 76. 2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1903, 416; d. Pharm. Ztg. 1903, 983. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 1047.

darin nachzuweisen in Hauptmenge Palmitinsäure, außerdem Stearinsäure, ferner Ölsäure, Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure. Ein aldehydartiger flüchtiger Körper konnte wegen seiner geringen Menge noch nicht gefaßt werden.

Loganiaceae.

Über »Broial« aus Indochina; von A. Benedicenti und G. B. De Toni[1]). Im Besitze einiger Drogen aus Indochina studirten Verff. jene, die von den Eingeborenen Slà-cinciò oder Broial genannt wird. Das Broial bildet eine schwärzliche, teerähnliche, wenig in kaltem, etwas mehr in warmem Wasser lösliche Masse; die wässerige, neutral reagirende, äußerst bitter schmeckende Lösung. ist bräunlich, wird durch HCl-Zusatz braunrot, reduziert nicht ohne weiteres Fehling'sche Lösung, wohl aber nach längerem Erhitzen mit HCl, und giebt mit Tannin-Phosphormolybdänlösung Niederschläge, mit Phosphorwolframsäure nur eine leichte Trübung. Aus dem näheren Studium des Broial ging hervor, daß in demselben mit dem Safte einer anderen Brucin und Strychnin enthaltenden Droge vermischter Saft von Antiaris vorliegt. Zur Gewinnung des Antiarins wurden 30 g des Giftes mit Alkohol ausgekocht, aus dem Auszuge schieden sich beim Erkalten gelbliche Flocken aus, die gesammelt und getrocknet wurden; die so gewonnene harzähnliche Masse war für Frösche giftig und wurde deshalb lange mit Wasser ausgezogen, aus dem konzentrierten wässerigen Auszuge schieden sich eine geringe Menge von bei 225—230° schmelzenden glykosidartigen Krystallen aus, welche mit Pikrinsäurelösung die für Antiarin charakteristische Reaktion gaben. Zum Nachweise des Strychnins wurden die feingepulverten Wurzeln des Broial mit Alkohol ausgekocht, das alkoholische Extrakt wurde abdestilliert und der Rückstand in H_2O aufgenommen, mit Bleizucker gefällt, filtriert, das Filtrat mit H_2S entbleit, mit Kalkmilch im Überschusse versetzt und durch 12 Stunden gekocht; nach dem Erkalten wurde der Niederschlag gesammelt, gewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet, dann mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug heiß filtriert, abdestilliert und der Rückstand nach einigen Tagen mit 93grädigem Alkohol behandelt; die vom Alkohol nicht aufgenommene Portion gab nach mehrfachem Umkrystallisieren alle Reaktionen des Strychnins, während aus dem konzentrierten alkoholischen Auszuge zwar kein Brucin wegen Mangel an Material gewonnen werden konnte, wohl aber nach Zusatz von H_2O und Einengen alle Reaktionen des Brucins positiv ausfielen. Vom botanischen Standpunkte aus betrachtet dürfte die von den Eingeborenen Broial genannte Pflanze zu den Loganiaceen gehören und eine Strychnosart sein, deren Blätter weder Brucin noch Strychnin enthalten.

1) Arch. di Farmacolog. sperim. 1902, 433; d. Biochem. Centralbl. 1903.

D. Brandis[1]) erhielt von Smales Wurzelstücke, Stämme, Blätter und Blüten von *Gelsemium elegans Benth.*, einer Kletterpflanze (Loganiacee) aus Burma zugesandt, mit der Mitteilung, daß dieselbe sehr giftig sei; der Genuß des Wurzeldekokts führe sofort den Tod herbei, die Blätter seien ebenfalls sehr giftig. Brandis bemerkt dazu, daß das wirksame Alkaloïd von Gelsemium elegans in reinem Zustande noch nicht dargestellt sei; bekannt sei, daß das aus amerikanischem Gelsemium sempervirens gewonnene Gelsemin in seiner Wirkung dem Strychnin nahe stehe.

Rodney H. True[2]) wies darauf hin, daß man in der Literatur die Wurzel von *Spigelia marilandica (Pink Root)* vielfach falsch beschrieben findet, da für dieselbe häufig die Wurzel und das Rhizom von *Ruellia ciliosa*, einer Acanthacee, substituiert wird.

Loranthaceae.

Zur Beseitigung der grünen Farbe des Viscins, das von Riehl als Vehikel für Heilmittel in die dermatologische Praxis eingeführt worden ist, hat Zumbusch[3]) Versuche angestellt. Als Ausgangsmaterial dient der grüne Vogelleim aus Mistelzweigen, der bereits eine Gärung durchgemacht hat. Er wird durch Kochen mit verdünnter Sodalösung und dann mit mehrfach erneuertem Wasser von Dextrin, Pflanzensäuren unter ständigem Rühren befreit. Nach dem Erkalten wird abgepreßt und der Preßrückstand auf dem Wasserbade getrocknet, in Petroläther gelöst und filtriert. Zur Entfärbung wurde Kohle, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanganat, alkoholisches Bleiacetat und Schwefelwasserstoff mit negativem Erfolge versucht; starke Bleichmittel, wie Chlorwasser und schweflige Säure, beeinträchtigen die Klebekraft. Die Entfärbung ohne Störung der Klebekraft gelang durch mehrmonatliche Einwirkung des Sonnenlichtes.

Über Viscinum depuratum; von Hans Vörner[4]). Dem Viscin haften besonders zwei Übelstände an: Der unangenehme Geruch und die grüne Farbe. Zur Entfernung des unangenehmen Geruchs filtriert man den als Ausgangsmaterial für die Viscingewinnung dienenden Vogelleim in der Wärme durch ein Haarsieb, wäscht das Filtrat unter Umrühren in warmem Wasser, bis letzteres klar bleibt und eine neutrale Reaktion zeigt. Nach Abgießen des Wassers wird der Klebstoff in eine möglichst weite, flache Schale in dünner Schicht gebracht und in einem Wärmeschrank mit gutem Abzug, der eine Temperatur von 40—80° hält, gesetzt. Einige Zeit unter solchen Bedingungen gelassen, nimmt der Geruch von Tag zu Tag ab und verschwindet schließlich fast vollständig. Zweckmäßig ist es, das Viscin gelegentlich zu filtrieren. Die Beseitigung der grünen Farbe beruht nicht auf der Wirkung des Sonnenlichtes, wie Zumbusch angiebt (s. o.), sondern das

---

1) Pharm. Journ. 1903, 868. 2) Pharm. Rev. 1903, Vol. 21, 364.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 178. 4) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 744.

Chlorophyll setzt sich am Boden ab. Am besten geschieht dies, indem man der Viscinlösung ein Gemisch aus Amylum und Talkum oder Ton zusetzt, etwa 1 auf 20, umschüttelt und absetzen läßt. Ist nach 4 bis 6 Wochen die Klärung noch keine vollständige, so gießt man ab und setzt von neuem ein derartiges Pulvergemisch zu.

Magnoliaceae.

Über Micheliafett; von J. Sack[1]). Diese niederländisch-indische Fettsorte im Kolonialmuseum zu Harlem stammt von *Michelia Champaca,* einem wegen seiner wohlriechenden Blüten angebauten Baume aus der Familie der Magnoliaceen, und scheint unter dem Namen »Minjak tjampaka« von den Eingeborenen auf Sumatra bereitet zu werden. Das rohe Fett hat Butterkonsistenz, dunkelbraune Farbe und schmilzt bei 44—45°. Das spez. Gewicht war 0,903, der Wassergehalt betrug 2,6 %, der Aschengehalt 0,2 %. Nach der qualitativen und Elementaranalyse besteht das Micheliafett aus 70 % Trioleïn und 30 % Tripalmitin.

Malvaceae.

Capoköl. Ein zu der Gattung Eriodendron (Wollbaum), Familie der Malvaceen, gehöriger Baum: *Eriodendron anfractosum* (umgebogener Wollbaum), auch *Bombax pentandrum* genannt, der in Indien wie auch in Südamerika seine Heimat hat, verspricht nach den neuerdings angestellten Untersuchungen für den Handel von Bedeutung zu werden. Die Samenhaare der Früchte dieses Baumes können als ein ausgezeichneter Ersatz des Pferdehaars zum Füllen von Matratzen u. s. w., wie auch zum Packen verwendet werden, während der Samen, den Eingeborenen wenigstens, sowohl roh wie geröstet als Nahrungsmittel dient. Die Samenkörner haben die Größe von Erbsen und geben beim Pressen 17 % Öl ab, welches blaßrote Farbe zeigt, von angenehmem Geruch und infolge seines Reichtums an Stearin etwas dicklich ist. Das Öl gleicht chemisch und physikalisch dem Baumwollsamenöl und wird zur Seifenbereitung empfohlen[2]).

E. Perrot[3]) beschrieb verschiedene *Gossypium-Arten, G. barbadense* L., *G. herbaceum* L., *G. arboreum* L., besprach an der Hand von Abbildungen den Bau der Samen und erörterte die nützliche Verwendung der Samenhaare, des Öles und der Preßkuchen, wobei er im besonderen auf die Bedeutung der letzteren als Futtermittel hinwies.

Melanthaceae.

Der Colchicingehalt der Herbstzeitlosensamen; von Hans Blau[4]). Verf. hat Untersuchungen über den Colchicingehalt der

1) Pharm. Weekbl. 1903, No. 6. 2) Seifenfabrikant 1903; d. Pharm. Centralh. 1903, 768. 3) Bull. scienc. pharmacol. 1902, 333. 4) Ztschr. des Allg. Österr. A.-V. 1903, 1119.

Herbstzeitlosensamen ausgeführt, die zu folgenden Ergebnissen führten: Das Colchicin hat seinen Sitz ausschließlich in der braunen Samenschale. Ein Zerkleinern der Samen ist daher zur Darstellung der offizinellen Präparate wie des Colchicins unnötig. Alte Samen enthalten selbst bei nicht vollkommen zweckmäßiger Aufbewahrung noch reichlich Colchicin, weshalb von der jährlichen Erneuerung abgesehen werden kann. Das Colchicin läßt sich aus den Samen durch 85 %igen Alkohol im heißen Wasserbade in drei bis vier Stunden vollkommen ausziehen. Zur Bereitung der Tinktur empfiehlt sich die Verwendung einer einheitlichen Temperatur, als welche die des siedenden Wasserbades in Vorschlag zu bringen wäre.

Meliaceae.

J. Perkins[1]) beschrieb *zwei neue Meliaceen* von den Philippinen, nämlich *Aglaia Harmsiana* J. Perkins n. spc. und *Cipadessa Warburgii* J. Perkins n. spc.

Mimosaceae.

Über Gummi arabicum von der Regierungsstation Sansanne-Manga in Togo; von G. Fendler[2]). Nach der Untersuchung der eingesandten Früchte durch O. Warburg stammt das vorliegende Gummi nicht von Acacia arabica, sondern von einer anderen, wahrscheinlich verwandten, ev. neuen Akazienart ab. Das frische Gummi war noch feucht und stellte eine weißlichgelbe zähe Masse mit geringen pflanzlichen Verunreinigungen dar. Durch mehrtägiges Trocknen über Schwefelsäure wurden schmutzig weiße, harte, sehr spröde Stücke erhalten. Diese lösten sich in der gleichen Menge Wasser nicht völlig, aber zum größten Teile auf. Die Reaktion des Schleimes war sauer. Beim Verdünnen mit Wasser erhielt man eine trübe, ziemlich homogene Flüssigkeit, die sich mit Bleiacetat trübte und mit Bleiessig einen dicken Niederschlag gab, durch Alkohol und Eisenchlorid wurde sie koaguliert. Das lufttrockne Gummi lieferte 5,13 % Asche. Das alte, vor der Regenzeit gebildete Gummi stellte eine schmutzig braune, zähe, sehr stark verunreinigte Masse dar, die beim Trocknen über Schwefelsäure braune Stücke von 11,80 % Aschengehalt gab, die in Wasser nur aufquollen, sich nicht lösten.

Ein Ersatzmittel für Gummi arabicum wurde von E. G. Eberle[3]) in dem Gummi des in Texas vorkommenden »Moskitobaumes« aufgefunden. Dieses Gummi ist in seinem Äußeren, in seiner Löslichkeit und dem Verhalten gegen Salpetersäure dem arabischen Gummi sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, daß in der wässerigen Lösung weder durch basisches Bleiacetat, noch durch Eisenoxydsalze oder Borax ein Niederschlag hervorgerufen wird.

---

1) Notizbl. d. königl. botan. Gart. u. Mus. zu Berlin 1903, 78.
2) Tropenpfl. 1903, 228. 3) Chem. and Drugg. 1903, 377.

Über die Kultur und Zubereitung des Katechu brachte J. Bosscha[1]) eingehende Mitteilungen.

Unter dem Namen *Calaya* bringt die Gesellschaft »Le Calaya« in Bordeaux eine Spezialität in Sirupform in den Handel, die als ein vorzügliches Mittel bei Malaria gerühmt wird. Es soll nach Angaben der Gesellschaft das wirksame Bestandteil das alkoholische Extrakt eines Rhizoms bilden, das von der *Annesleya febrifuga*, einer in Centralafrika einheimischen Mimosacee abstammt. Eine botanische Beschreibung der Droge ist bislang noch nicht geliefert worden, es dürfte nach T. Dinau kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß die rätselhafte Annesleya febrifuga mit dem bekannten, als Antiperiodicum hochgeschätzten Pambolano (Calliandra Houstoni Bth.) identisch ist[2]).

L. Rosenthaler[3]) hat die *Saponine der Samen von Entada scandens* untersucht. Die Samen, welche von einer in den Tropen verbreiteten Mimosacee stammen, finden u. a. Anwendung zum Waschen der Haare und leinenen Gewebe, sie dienen ferner als Brechmittel und auch als Fiebermittel. Nach Entfernung der in den Samen enthaltenen Saponine können dieselben auch als Nahrungsmittel Verwendung finden. Es ist dem Verf. gelungen, zwei verschiedene Saponine zu isolieren, doch reichte nur das eine zur Analyse aus. Dasselbe ist nach der Formel $C_{15}H_{22}O_{10}$ zusammengesetzt. Bei der Spaltung mit Salzsäure liefert dasselbe neben Galaktose das Sapogenin $C_{30}H_{50}O_{6}$, aus dem eine Triacetylverbindung gewonnen werden konnte.

Über ein weiteres *»Komanga« oder »Kimanga« genanntes Gift der Sakalaven*, das von *Erythrophlaeum Couminga Baillon* gewonnen wird, berichtet Ed. Heckel[4]). Der sehr ausführlichen, durch diverse Abbildungen erläuterten Arbeit ist zu entnehmen, daß sämtliche Teile des auf den Seychellen einheimischen Baumes außerordentlich giftig sein sollen. Therapeutische Verwendung findet besonders die Rinde als Cordiacum. Die Wirksamkeit wird einem Alkaloïd Erythrophleïn zugeschrieben. Bezüglich der eingehend detaillierten anatomischen und morphologischen Beschreibungen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Moraceae.

Über die Dorstenia Klaineana, Gabon-Epheu und über die chemische Zusammensetzung ihrer Wurzel, verglichen mit der Dorstenia brasiliensis Lam. schrieben Heckel und F. Schlagdenhauffen[5]). Der in der französischen Kolonie Gabon einheimische Strauch Dorstenia Klaineana, von den Eingeborenen Ilondo und Enzèmi genannt, enthält, vor allem in der Wurzelrinde, einen cumarinähnlich riechenden Stoff, weshalb die Wurzel von den ein-

---

1) Teysmannia 1902, 4, 5; Rev. des Cult. colon. 1902, 207.
2) E. Mercks Bericht über das Jahr 1902. 3) Arch. d. Pharm. 1903, 614.
4) Rep. d. Pharm. 1902, 529; d. Pharm. Ztg. 1903, 142. 5) Compt. rend. 133, 940.

geborenen Frauen gesammelt und zu Halsketten verarbeitet wird. Durch diesen Cumaringeruch unterscheidet sich die Pflanze wesentlich von der Dorstenia Contrayerra L. und brasiliensis Lam., welch letztere amerikanischen Ursprungs und als Arzneipflanzen wohl bekannt sind. Verff. haben die Wurzeln der Dorstenia Klaineana und D. brasiliensis einer vergleichenden chemischen Untersuchung unterworfen. Hervorzuheben aus dieser Untersuchung, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, ist folgendes: Der farblose Petrolätherauszug der Ilondowurzel scheidet feine, nach Cumarin riechende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_3$ ab, die bei 180° schmelzen, und die vorläufig Pseudocumarin genannt wurden. Die Angaben bezüglich Zusammensetzung und Schmelzpunkt sind ebenfalls als vorläufige anzusehen, da das Material zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichte. Aus dem Petrolätherauszug der Wurzel von Dorstenia brasiliensis ließen sich Kristalle vom Schmelzpunkt 189° isolieren, die durch reine H_2SO_4 goldgelb, durch H_2SO_4 + selenige Säure dunbelbraun, durch H_2SO_4 und Jodsäure zunächst goldgelb, dann violett und schließlich blau und durch H_2SO_4 und Bichromat erst vorübergehend violett, dann deutlich blau gefärbt wurden.

Myristiaceae.

Die Reserve-Kohlenhydrate der Muskatnuß und der Muskatblüte hat A. Brachin [1]) untersucht. Er fand zwischen beiden wesentliche Unterschiede: die Muskatnuß enthält Stärke und Saccharose; die Muskatblüte ist frei von Saccharose, enthält aber ein rechtsdrehendes Pektin und Galaktane.

Über *Oleum Nucistae* berichteten die Helfenberger Annalen [2]) folgendes: Die Werte für Muskatbutter sind außerordentlich großen Schwankungen unterworfen. Besonders gilt dieses für den Schmelzpunkt, welchen auch das Deutsche Arzneibuch normiert. Derselbe wurde fast stets niedriger gefunden. Die Verseifungszahl schwankt ebenfalls bedeutend; letzteres ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen erheblich schwankt und andererseits hat der Gehalt an ätherischem Öle zweifellos Einfluß auf den Ausfall der Werte. Neuerdings hat Utz [3]) eine Arbeit über Muskatbutter veröffentlicht und faßt sein Urteil im allgemeinen dahin zusammen: daß in der Bestimmung des Brechungsindex ein vortreffliches Hilfsmittel gegeben ist, reine Waren von verfälschten zu unterscheiden. In den Helfenberger Annalen sind nun die Resultate von einer Reihe Proben von Muskatbutter veröffentlicht, aus denen zu ersehen ist, daß die Schwankungen in den Refraktometerzahlen von 43,5—72,5, also von ca. 30 Skalenteilen, doch zu erheblich ist, um hieraus Verfälschungen festzustellen. Es wird empfohlen, die Refraktometer-, Jod-, Säure- und Verseifungszahl festzustellen, bestimmte Schlüsse lassen sich aber aus diesen Zahlen

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, 16. 2) Helfenb. Annal. 1902. 3) Chem. Revue 1903, No. 1.

nicht ziehen, da besonders der Gehalt an ätherischem Öle großen Schwankungen unterworfen ist. Die Angaben des Arzneibuches sind nicht einwandsfrei, da ein Oleum Nucistae auf diese Weise auf seine Reinheit nicht sicher untersucht werden kann.

Ocubawachs. In der brasilianischen Provinz Para wächst in sumpfigen Gegenden ein unserer Haselnuß ähnelnder Strauch mit einer in Gestalt und Größe einer Flintenkugel ähnlichen Frucht, welche eine Nuß einschließt, die mit einer dicken karmoisinroten Haut überzogen ist. Die Nüsse werden in Haufen geworfen, zerquetscht, zu einem Teig zerrieben und kurze Zeit gekocht, wodurch man ein Wachs erhält, welches sich an der Oberfläche des Wassers abscheidet. Das rohe Wachs gleicht dem Bienenwachs. Nach Reinigung ist es glänzend weiß und eignet sich alsdann zur Kerzenfabrikation. 100 kg Samen geben 20—22 kg Wachs. Dasselbe ist nach den neueren Untersuchungen ein Gemisch von Wachs, Fett und Harz, hat ein spezifisches Gewicht von 0,920 bei 15° C., schmilzt bei 40° C. und ist in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol und Äther vollständig löslich [1]).

Myrsiniaceae.

Über Getah-Adjak; von Greshoff und Sack [2]). Getah-Adjak, auch Ardisinharz genannt, ist der eingetrocknete Milchsaft von *Ardisia fuliginosa Bl.* einer auf Java einheimischen Myrsiniacee. Es stellt rostbraune, geruch- und geschmacklose harzige Massen dar, die zu etwa 73 % in siedendem Alkohol löslich sind. Aus dem Harze haben die Verff. folgende drei Verbindungen isoliert: *α. Ardisiol,* $C_{35}H_{46}O_{10}$, ein orangefarbener Körper, der bei 107° schmilzt. *β. Ardisiol,* $C_{35}H_{46}O_{10}$, lichtbraun, Smp. 183, isomer mit dem vorhergehenden, geht bei der Behandlung mit Alkohol und etwas Kalilauge oder durch Sublimation in die α-Verbindung über. *Oxyardisiol,* $C_{35}H_{46}O_{11}$, braungelber Körper, Smp. 191. — Ardisiol ist wahrscheinlich ein Anthrachinonderivat, denn es gibt die Bornträgersche Reaktion.

Myrtaceae.

Über die Samen von Barringtonia speciosa Gaertn.; von W. P. H. van den Driessen-Mareeuw [3]). Verf. zog die gepulverten Samen nacheinander mit Petroläther, Äther und 50 %igem Spiritus aus. Der Petrolätherauszug hinterließ beim Verdunsten ein gelbgefärbtes fettes Öl, in welchen Alkaloïde, Glykoside, flüchtige Stoffe u. s. w. nicht nachzuweisen waren. Das Öl zeigte folgende Konstanten: Spez. Gewicht bei 21° 0,9188, Refraktometerzahl bei 25° 65; Säurezahl 86,9, Esterzahl 85,5, Verseifungszahl 172,65, Jodzahl 134,1, Reichert-Meisslsche Zahl 2,09, Hehnersche Zahl 95,7.

1) Bayr. Industr.- u. Gewerbebl. 1903, 241; d. Pharm. Centralh. 1903, 619.
2) Pharm. Weekbl. 1903, 127.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1903, 423—435.

Die in Wasser unlöslichen Fettsäuren waren bei 15° weich und wurden bei 3° fest und bestehen aus Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Durch Äther wurde den gepulverten Samen Gallussäure und eine vom Verf. *Barringtogenetin* genannte Substanz entzogen, die bei 179° schmilzt. Die Elementaranalyse ergab für Barringtogenetin die Formel $C_{15}H_{24}O_{3}$. Aus dem alkoholischen Auszuge isolierte Verf. eine saponinartige Substanz, die er *Barringtonin* nannte. Dieselbe bräunt sich bei 200° und verkohlt ohne zu schmelzen bei 205°. Die wässrige Lösung schäumt stark. Die Elementaranalyse ergab für Barringtonin die Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$. Die bei 105° getrockneten Samen von Barringtonia speciosa Gaertn. ergaben 2,42 % Asche, 2,9 % fettes Öl, 0,54 % Gallussäure, 1,082 % Barringtogenetin und 3,271 % Barringtonin. Für Fische ist Barringtonin noch 1:16000 giftig und ist wie Digitalin ein Herzgift.

J. Maiden[1]) machte darauf aufmerksam, daß *Eucalyptus corymbosa L.* und auch andere Eukalyptusarten kleine Mengen *Kautschuk* enthalten.

Zur Beförderung der Kultur von Punica granatum in Holländisch-Indien hat die holländische Pharmakopöekommission eine Petition an den Kolonialminister eingereicht. Es wird darin betont, daß die ostindischen Granatwurzelrinden durchschnittlich viel reicher an Alkaloïden seien als die südeuropäischen Rinden und daß demnach der Anbau dieser Droge sehr lohnend sein würde. Besonders auf Java und Madura soll der Granatbaum leicht und vorteilhaft zu kultivieren sein[2]).

Oleaceae.

Über zwei neue Zucker aus der Manna, die Manneotetrose und Manninotriose; von C. Tanret[3]). Von dem Verf. wurden in der Manna zwei neue Zucker, die Manneotetrose und Manninotriose, aufgefunden. Die Manna in Tränen besteht zu etwa 1/6, die Manna in Körnern bis zu 1/3 aus diesen Zuckern. Die Isolierung der neuen Zucker ist ziemlich mühsam und kann an dieser Stelle nicht in ihren Einzelheiten wiedergegeben werden. In großen Zügen ist der Gang folgender: Man entfernt zunächst den Mannit durch Auflösen der Manna in 70 %igem Alkohol, aus welcher Lösung der Mannit beim Erkalten auskrystallisiert, dampft die Lösung sodann zur Trockne, erschöpft den Rückstand zur Entfernung der Lävulose und Glukose nach einander mit 95 und 85 %igem Alkohol, bis der Rückstand annähernd $\alpha[D] = + 140°$ zeigt, trennt die in letzterem enthaltenen beiden Zucker durch häufig wiederholtes Fraktionieren der Barytverbindungen aus Alkohol und bringt sie schließlich zur Kristallisation. Die Manneotetrose $C_{24}H_{42}O_{21}$ kristallisiert aus 90 %igem Alkohol in klinorhombischen Prismen, die bei 150° erweichen und bei 167° schmelzen, bei 13° in 0,75 Teilen

1) Gard. Chron. 1903, 33, 331. 2) Pharm. Weekbl. 1903, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1903, 287. 3) Compt. rend. 134, 1586.

Wasser, bei 15° in 14 Teilen 60 %igen, 55 Teilen 70 %igen und 300 Teilen 80 %igen Alkohols löslich sind. Aus Wasser kristallisiert der Zucker mit 4,5 Mol. Kristallwasser und zeigt dann $\alpha[\mathrm{D}] = +133{,}85°$, während der wasserfreie Zucker $\alpha[\mathrm{D}] = +150°$ zeigt. Vollkommen reine Manneotetrose reduziert Fehlingsche Lösung nicht; sie wird durch verdünnte Essigsäure, Emulsin, Invertin, Diastase, Aspergillusfermente und, wenn auch nur langsam, auch durch reines Wasser unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Manninotriose und Lävulose gespalten. Stärker hydrolysierende Mittel zerlegen die Manneotetrose unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser in 1 Mol. Lävulose, 2 Mol. Galaktose und 1 Mol. Glukose. In der wässerigen Lösung der Manneotetrose rufen basisches und neutrales Bleiacetat keine Fällung hervor, dagegen entsteht auf Zusatz einer ammoniakalischen Bleiacetatlösung ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_{21}Pb_4$. $Ba(OH)_2$ fällt nur in Gegenwart von Alkohol die Verbindung $(C_{24}H_{42}O_{21})_2(BaO)_3$. Hefe vergärt den Zucker nur partiell. — Da, wie oben erwähnt, bereits Wasser die Manneotetrose mehr oder weniger weitgehend hydrolisiert, wird ein bei höherer Temperatur getrockneter Zucker stets etwas in Manninotriose und Lävulose gespalten sein und infolgedessen Fehlingsche Lösung in geringerem oder stärkerem Grade reduzieren. Die Manninotriose $C_{18}H_{32}O_{16}$ kann aus der Manneotetrose durch 4stündiges Erhitzen mit 20 %iger Essigsäure im Rohr auf 100° dargestellt werden. Sie kristallisiert aus siedendem, absolutem Alkohol in schwach doppelbrechenden Körnern von mangelhaft kristallinischer Struktur; dieselben erweichen bei 150°, lösen sich in kaltem Wasser in allen Verhältnissen, zeigen $\alpha[\mathrm{D}] = +167°$ und reduzieren Fehlingsche Lösung $^1/_3$ so stark wie Glukose. Verdünnte Mineralsäuren spalten, wie bereits oben erwähnt, die Manninotriose in 2 Mol. Galaktose und 1 Mol. Glukose. Brom oxydiert den Zucker zu Manninotrionsäure $C_{18}H_{32}O_{17}$, die durch verdünnte Säuren in 2 Mol. Galaktose und 1 Mol. Glukonsäure — die Aldehydgruppe der Manninotrose gehört also dem Glukoserest an — gespalten wird. Die Zusammensetzung der Manna ergibt sich aus dem vorhergehenden, wenn man berücksichtigt, daß ein Rest von etwa 10 % noch nicht näher untersucht ist, wie folgt:

	Gewöhnliche Manna	Manna in Tränen
Mannit . . .	40	55
Wasser . . .	10	10
Glukose . .	3	2,2
Lävulose . .	3,4	2,5
Mannetetrose	16	12
Manninotriose	16	6
Salze . . .	2	1,5
Harz . . .	0,1	0,05.

Über türkisches Olivenöl [1]). Obwohl einerseits die Olivenkultur im ottomanischen Reiche sehr verbreitet ist und namentlich am Marmarameere, auf den Inseln des Ägäischen Meeres (Lesbos) und

1) Der Seifenfabrikant 1903, 925; d. Pharm. Centralb. 1903, 872.

in Kleinasien in verhältnismäßig hoher Blüte steht, so läßt andererseits die Gewinnung des Olivenöles viel zu wünschen übrig. Der Bauer versteht von der Baumkultur fast nichts und verfährt mit der Frucht so unrationell als möglich; meist salzt er die Früchte ein. Die Ölgewinnung durch Pressung ist eine höchst mangelhafte, umsomehr, als in einem Dorfe oft nur eine Presse vorhanden ist, sodaß die Oliven oft monatelang lagern, infolgedessen eintrocknen, faulen und schimmeln. Dazu kommt noch, daß in bezug auf die Herstellungs- und Aufbewahrungsgefäße die allernötigste Sauberkeit mangelt. Kein Wunder, wenn dem Öle ein Geschmack eigen ist, der nur für daran Gewöhnte als zusagend sich erweist. Es werden deshalb alle feineren Öle importiert. Trotz alledem hat die Türkei im Jahre 1898/99 für 16 Millionen Piaster exportiert, allerdings nach Gegenden, die mit den türkischen Gepflogenheiten sympathisieren. Um die Olivenölproduktion zu heben und in bessere Bahnen zu lenken, hat der türkische Staat eine ganze Reihe von Maßregeln ergriffen, Kontrollen eingeführt u. s. w., jedoch werden dieselben erst dann den gewünschten Erfolg aufweisen, wenn das türkische Reich die Produzenten durch Barunterstützungen in den Stand setzt, die Ölgewinnung rationell zu betreiben.

Verbesserung von tunesischen Olivenölen. Nach E. Bertainchand[1]) zeigen die tunesischen Olivenöle ziemliche Unterschiede, insbesondere hinsichtlich ihrer Erstarrungspunkte. Während sich einige bereits bei + 11° trüben, bei + 9° Kristalle ausscheiden und in der Winterkälte eine feste Masse bilden, trüben sich andere erst von + 3° an. Da die leicht erstarrenden Öle für Speisezwecke nicht gern verwendet werden, versuchte man, diesen Ölen ungefähr 10 % Margarin zu entziehen, indem man die filtrierten Öle vorsichtig auf + 8° bis + 6° abkühlte und aus innen verzinnten, mit Filtertuch beschlagenen Zentrifugen abschleuderte. Durch dieses Verfahren wird die Acidität des Öles nicht erhöht. Das zentrifugierte Öl ist an Wert dem Bariöl gleich, aber billiger. Die Zentrifugenrückstände, welche bei 20° schmelzen, eignen sich für die Seifenindustrie.

Über das Olivil, einen im Gummi des Ölbaumes enthaltenen, von Pelletier entdeckten Körper, haben Körner und Vanzetti[2]) folgende Untersuchungen angestellt. Das Olivil verbindet sich mit vielen seiner Lösungsmittel, wie Wasser oder primären und sekundären Alkoholen, unter Bildung kristallisierender beständiger Körper. Erhitzt man diese in einem Strome trocknen Kohlensäureanhydrids auf mindestens 130° C. während einiger Stunden, so erhält man wasserfreies Olivil als farblosen, durchsichtigen, stark lichtbrechenden Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Aceton, Trimetylkarbinol oder Benzylalkohol bei 142,5° C. schmilzt. Ein Zehntel des in ihm enthaltenen Kohlenstoffes ist mit Oxymethylgruppen verbunden, wie eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab. Diese

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 995; Pharm. Centralh. 1903, 872.
2) Chem.-Ztg. 1903, 220; Pharm. Centralh. 1903, 334.

lgruppen haben Phenolfunktion, wobei
ydroxyde ganz oder zur Hälfte methyl
nalyse und Molekulargewichtsbestimmu
des wasserfreien Olivils zu $C_{20}H_{24}O_7$
e verbinden sich Molekel gegen Molek
Verbindungen. Die Olivilmolekel ent
yle und zwei Phenolhydroxyle. Bei de
methylierten Körpers mit Permanga
Veratrumsäure oder Veratroylameisensäur
die beiden Benzolkerne vereinigenden
Kerne haben 2 Methoxyle in der 3,4-St
atechusäurereihe. Die beiden Benzolker
Olivils stimmen mit denen der Vanillin
ette ist $C_6H_{10}O_3$. Das Olivil entsteht w
sation von 2 Molekeln Coniferylalkohol d
Das von Sobrero durch trockene D
l ist Kreosol. Beim Kochen des Olivi
ure (30:20) bildet sich Isolivil, das si
nterscheidet. Das Olivil ist linksdrehen
arisationsebene nach rechts dreht.
Samen von *Heisteria Trillesiana Pierre*
schen Kongo, liefern nach Ed. Heckel
halten ein Endosperm von angenehmem

Orchidaceae.

er die Bildung des Parfüms der Vanille
te[2]). Bekanntlich besitzt die Vanillefru
keinen Vanillegeruch, sie erhält dense
ne besondere Präparierung. Die hierzu
n Verfahren sind rein empirischer Nat
te, die Bedingungen, unter denen sich d
bildet, näher zu untersuchen. Es hat
daß in den verschiedenen Teilen der
Fermente, eine Oxydase und ein hyd
, enthalten sind, und daß sich in der
findet, dem nach Bertrand bekanntlic
fübertragers zuzuschreiben ist. Der Sit
re Parenchym des Perikarps und in die
Holzbündel zunächst liegenden Zellen.
orte steht in direktem Verhältnis zum G
ase. Die Präparierung, wie sie z. B.
nt damit, daß die Früchte 20 Sekunde
85° getaucht werden. Hierdurch wird d
etötet, sondern vielmehr in eine für
tur gebracht, denn aus den Versuchen d
erden, daß durch das Eintauchen der F

---

ev. des Cultur. colon. 1902, 257. 2) Com

rsischen Sorten gutes Opium einzukaufen,
all zu Fall sorgfältig prüfen müssen.
duktion in Osaka Fu (Japan) berichtete

orphinbestimmungsfrage im Opium; von
entwickelt den heutigen Stand der Mor-
Opium und empfiehlt als recht brauchbar
rschriften des D. A.-B. III und IV kom-
gleichmäßigen und annehmbaren Ergeb-
folgende Vorschrift: Zur Herstellung des
umbrote in dünne Scheiben zerschnitten
ht übersteigenden Temperatur getrocknet.
sollen, in nachstehender Weise geprüft,
nthalten und durch Trocknen bei 100°
Durchschnitt 4—5 Teile an Gewicht ver-
des Morphingehaltes reibt man 6 g mittel-
6 g Wasser an, spült die gleichmäßig fein
etwas mehr Wasser in ein trockenes, ge-
ringt dessen Gesamtinhalt durch weiteren
wicht von 54 g. Man läßt unter häufigem
eine Stunde lang stehen, preßt sie dann
13 qcm) vorher ausgewaschene, trockene
n der abgepreßten Flüssigkeit 42 g durch
von 10 cm Durchmesser in ein trockenes
Filtrat versetzt man mit 2 g einer Mi-
iakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt
ng überflüssigen Schüttelns, und filtriert
r von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses
inem genau gewogenen Kölbchen durch
r, fügt 4 g der obigen verdünnten Am-
etzt das Schwenken fort, bis sich die
rschließt und überläßt dieselbe der Ruhe.
bringt man zuerst die Ätherschicht mög-
glattes Filter von 8 cm Durchmesser, gibt
kbleibenden wässerigen Flüssigkeit noch-
die Mischung einige Augenblicke und
Ätherschicht möglichst auf das Filter.
gießt man die wässerige Lösung ohne
Wänden des Kölbchens haftenden Kri-
pült dieses, sowie das Kölbchen zweimal
Wassers nach. Nachdem das Kölbchen
lter vollständig abgetropft ist, löst man
lem Trocknen in 25 ccm n/10-Salzsäure,
Kolben von 100 ccm Inhalt, wäscht
ltig mit Wasser nach und füllt die Lö-
m auf. 50 ccm dieser Lösung werden

Soc. of Japan 1903, 415.
73.

Methoxylgruppen haben Phenolfunktion, wobei die entsprechenden Phenolhydroxyde ganz oder zur Hälfte methyliert werden können. Aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab sich die Formel des wasserfreien Olivils zu $C_{20}H_{24}O_7 = 376$. Wasser und Alkohole verbinden sich Molekel gegen Molekel zu den kristallinischen Verbindungen. Die Olivilmolekel enthält demnach zwei Methoxyle und zwei Phenolhydroxyle. Bei der Oxydation des vollständig methylierten Körpers mit Permanganat bildet sich fast 50 % Veratrumsäure oder Veratroylameisensäure und Oxalsäure, die aus der die beiden Benzolkerne vereinigenden Seitenkette stammt. Beide Kerne haben 2 Methoxyle in der 3,4-Stellung, wie in der Protokatechusäurereihe. Die beiden Benzolkerne des nicht methylierten Olivils stimmen mit denen der Vanillinreihe überein. Die Seitenkette ist $C_6H_{10}O_3$. Das Olivil entsteht wahrscheinlich durch Kondensation von 2 Molekeln Coniferylalkohol durch 1 Atom Sauerstoff. Das von Sobrero durch trockene Destillation erhaltene Pyrolivil ist Kreosol. Beim Kochen des Olivils mit Wasser und Essigsäure (30 : 20) bildet sich Isolivil, das sich nur wenig vom Olivil unterscheidet. Das Olivil ist linksdrehend, während Isolivil die Polarisationsebene nach rechts dreht.

Die Samen von *Heisteria trillesiana Pierre*, einer Oleacee des französischen Kongo, liefern nach Ed. Heckel[1]) 48 % gelbes Öl und enthalten ein Endosperm von angenehmem Nußgeschmack.

Orchidaceae.

Über die Bildung des Parfüms der Vanille berichtete Henri Lecomte[2]). Bekanntlich besitzt die Vanillefrucht bei der Ernte fast gar keinen Vanillegeruch, sie erhält denselben vielmehr erst durch eine besondere Präparierung. Die hierzu an Ort und Stelle benutzten Verfahren sind rein empirischer Natur, was den Verf. veranlaßte, die Bedingungen, unter denen sich das Vanillin in der Pflanze bildet, näher zu untersuchen. Es hat sich nun herausgestellt, daß in den verschiedenen Teilen der Pflanze zwei verschiedene Fermente, eine Oxydase und ein hydrolytisch wirkendes Ferment, enthalten sind, und daß sich in der Pflanze außerdem Mangan findet, dem nach Bertrand bekanntlich die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zuzuschreiben ist. Der Sitz der Oxydase sind das innere Parenchym des Perikarps und in diesem die dem primären Holzbündel zunächst liegenden Zellen. Die Güte einer Vanillensorte steht in direktem Verhältnis zum Gehalte der Pflanze an Oxydase. Die Präparierung, wie sie z. B. in Réunion üblich ist, beginnt damit, daß die Früchte 20 Sekunden lang in Wasser von 80—85° getaucht werden. Hierdurch wird die Oxydase keineswegs abgetötet, sondern vielmehr in eine für sie sehr günstige Temperatur gebracht, denn aus den Versuchen des Verfs. kann gefolgert werden, daß durch das Eintauchen der Früchte in das 80°

1) Rev. des Cultur. colon. 1902, 257. 2) Compt. rend. 133, 745.

heiße Wasser die Temperatur im Inneren der Früchte 50° nicht erreicht. Wahrscheinlich erfolgt die Bildung des Vanillins in den Früchten während der Präparierung in der Weise, daß zuerst das hydrolysierend wirkende Ferment das Coniferin in Coniferylalkohol und Glukose spaltet und darauf die Oxydase den Coniferylalkohol zu Vanillin oxydiert.

Die Bestimmung des Vanillins in der Vanille führt A. Moulin [1]) nach einem Verfahren aus, welches auf der Überführung des Vanillins in Pikrinsäuremethyläther durch rauchende Salpetersäure und Bestimmung der letzteren auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe von Testlösungen beruht. Diese Testlösungen stellt man in der Weise her, daß man 0,5 g Vanillin in 20 ccm eines Gemisches aus 10 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Eisessig löst, die Lösung mit einigen Kaliumnitratkristallen versetzt, eine Stunde auf 60° erwärmt und nach 12stündigem Stehen mit Wasser zu 100 ccm verdünnt. Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0,005 g Vanillin. Durch Verdünnen von 2, 4, 6 ccm dieser Lösung u. s. w. auf 100 ccm erhält man Testlösungen, die sich in ihrem Vanillinwert um je 0,01 g von einander unterscheiden. Zur Ausführung der Bestimmung erschöpft man 3—6 g fein zerschnittene Vanille mit 150—200 ccm warmem Äther in Portionen von 50—60 ccm, entfärbt die ätherische Lösung mit 10 g Tierkohle, verdampft den Äther, löst den Rückstand, wie oben angegeben, soweit wie möglich in 20 ccm des schwefelsäurehaltigen Eisessigs, behandelt die Lösung mit Salpeter, verdünnt mit 75 ccm Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Harz ab, füllt das Filtrat auf 100 ccm auf und vergleicht die Farbe der Lösung mit den Testlösungen.

Vanille-Fälschung. Je größer der Kristallüberzug der Vanillenschoten ist, für desto wertvoller werden sie gehalten. Dies ist jedoch nicht der Fall; denn die am meisten bevorzugten mexikanischen Vanillesorten besitzen denselben nicht immer. Um ihnen aber ein besseres Aussehen zu geben, werden sie bekanntlich künstlich mit einem Reif von Benzoësäurekristallen versehen. Wenn sich auch letztere von denen des Vanillins durch die Gestalt unterscheiden, was vermittels einer Lupe leicht zu erkennen ist, und auch der Schmelzpunkt beider verschieden ist, so ist der chemische Nachweis noch viel leichter. Bringt man zu einer weingeistigen Phloroglucinlösung, die mit Salzsäure versetzt ist und sich auf einem Uhrglas befindet, ein Kriställchen, so ruft Vanillin die bekannte Rotfärbung, die bei der Benzoësäure ausbleibt, hervor [2]).

Palmae.

Über Gewinnung und Verwendung des Carnauba-Wachses. Die Carnauba-Palme, Copernicia cerifera, deren Blätter ein wachsartiges Produkt ausscheiden, hat ihren Standort in Brasilien, hauptsächlich an den Ufern des Jaguaribeflusses und seiner Nebenflüsse (Distrikt

1) Chem. Centralbl. 1903, I, 1097.
2) Bull. des scienc. pharm.; d. Pharm. Centralh. 1903, 64.

Aracaty), in Ceara, Pianhy, Rio Grande de Norte und Parahyba. Dieses vegetabilische Wachs wird im September bis März geerntet und zwar in folgender Weise: Von jedem Baume werden etwa 6 noch nicht geöffnete Blätter gepflückt und 2—3 Tage an der Sonne getrocknet. Darauf wird der auf den Blättern befindliche, weißliche Staub mit einer Bürste und dann mit einem Stabe in einem luftdicht verschlossenen Raume entfernt, in einen bis ungefähr zur Hälfte mit heißem Wasser gefüllten Behälter gebracht und nach ungefähr 15—20 Minuten von der Wasseroberfläche als teigartiger Kuchen abgenommen. Die erkaltete Masse stellt ein hartes, wachsartiges, mehr oder minder gelb gefärbtes Produkt dar. Um 15 kg Carnauba-Wachs zu gewinnen, bedarf es 2000—5000 Blätter. Carnauba-Wachs gewinnt von Jahr zu Jahr an Bedeutung, was schon aus seiner Jahresproduktion von 1000 t im Export hervorgeht. Es findet bereits ausgedehnte Verwendung in der Industrie und Technik, so z. B. zur Fabrikation von Kerzen, Schuhcrème, Bohnermassen, ferner zur Herstellung von Phonographen- und Grammophonwalzen, zur Darstellung von Wachsfirnissen und Petroleumseifen und in der Hauptsache zur Bereitung von Glanzpapier. Man will das Carnauba-Wachs nun aber auch in größerem Maße dem Gebrauche in der Pharmazie und Medizin zuführen und es zur Bereitung bezw. als Zusatz von Salbengrundlagen verwenden [1]).

Papaveraceae.

Die Alkaloïde der Adlumia cirrhosa, welche Schlotterbeck und Watkins [2]) sorgfältig studierten, sind folgende: Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$, Schmelzp. 204—205°; β-Homochelidonin $C_{21}H_{23}NO_5$, Schmelzp. 159°; Adlumin $C_{39}H_{39}NO_{12}$ (oder $C_{39}H_{41}NO_{12}$), Schmelzp. 187—188°; Adlumidin $C_{30}H_{29}NO_9$, Schmelzp. 234°. Ferner wurde ein noch nicht näher charakterisierter Körper vom Schmelzp. 176—177° gefunden neben Weinsäure und Zitronensäure.

Persisches oder kleinasiatisches Opium? In einem Vortrage trat P. Siedler [3]) dafür ein, das für den pharmazeutischen Gebrauch übliche kleinasiatische Opium durch persisches Opium zu ersetzen, da dasselbe seines hohen Morphingehaltes wegen auf den Haupthandelsplätzen ein sehr gesuchter Artikel sei. Hierzu bemerkte R. Jedermann [4]), daß diese Ausführungen Siedlers vielleicht vor einigen Jahren eine gewisse Berechtigung gehabt hätten, jetzt würde aber von den persischen Opiumproduzenten in gewissenloser und habsüchtiger Weise gefälscht, so daß die Entwertung des persischen Opiums auf den Haupthandelsplätzen schnelle Fortschritte gemacht hätte. Dem gegenüber bemerkte P. Siedler [5]), daß es

---

1) Tropenpflanzer 1902, No. 6; d. Pharm. Centralh. 1903, 830.
2) Pharm. Arch. 1903, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1903, 371.
3) Dies. Bericht 1902, 85. 4) Chem.-Ztg. 1903, 34.
5) Pharm. Ztg. 1903, 98.

möglich ist, unter den persischen Sorten gutes Opium einzukaufen, jedoch würde man von Fall zu Fall sorgfältig prüfen müssen.

Über die Opiumproduktion in Osaka Fu (Japan) berichtete S. Tsujioka[1]).

Zum Stand der Morphinbestimmungsfrage im Opium; von Georg Weigel[2]). Verf. entwickelt den heutigen Stand der Morphinbestimmungsfrage im Opium und empfiehlt als recht brauchbar eine aus den beiden Vorschriften des D. A.-B. III und IV kombinierte Methode, die zu gleichmäßigen und annehmbaren Ergebnissen führt. Er gibt folgende Vorschrift: Zur Herstellung des Pulvers werden die Opiumbrote in dünne Scheiben zerschnitten und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. 100 Teile Opiumpulver sollen, in nachstehender Weise geprüft, 10—12 Teile Morphin enthalten und durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 8, im Durchschnitt 4—5 Teile an Gewicht verlieren. Zur Bestimmung des Morphingehaltes reibt man 6 g mittelfeines Opiumpulver mit 6 g Wasser an, spült die gleichmäßig fein verriebene Mischung mit etwas mehr Wasser in ein trockenes, gewogenes Kölbchen und bringt dessen Gesamtinhalt durch weiteren Wasserzusatz auf das Gewicht von 54 g. Man läßt unter häufigem Umschütteln die Mischung eine Stunde lang stehen, preßt sie dann durch ein Stück (etwa 13 qcm) vorher ausgewaschene, trockene Leinwand und filtriert von der abgepreßten Flüssigkeit 42 g durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab. Die 42 g Filtrat versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut, aber unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns, und filtriert sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Äther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, setzt das Schwenken fort, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, verschließt und überläßt dieselbe der Ruhe. Nach 6stündigem Stehen bringt man zuerst die Ätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, gibt zu der im Kölbchen zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit nochmals 10 g Äther, bewegt die Mischung einige Augenblicke und bringt vorerst wieder die Ätherschicht möglichst auf das Filter. Nach Ablaufen derselben gießt man die wässerige Lösung ohne Rücksicht auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Kristalle auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen zweimal mit je 5 g äthergesättigten Wassers nach. Nachdem das Kölbchen gut abgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkristalle nach dem Trocknen in 25 ccm $^{n}/_{10}$-Salzsäure, gießt die Lösung in einen Kolben von 100 ccm Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und füllt die Lösung schließlich auf 100 ccm auf. 50 ccm dieser Lösung werden

1) Journ. of the Pharm. Soc. of Japan 1903, 445.
2) Pharm. Centralh. 1903, 73.

abpipettiert und in einer etwa 200 ccm fassenden Flasche aus weißem Glase mit noch 50 ccm Wasser gemischt, dann soviel Äther zugesetzt, daß die Schicht desselben die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung läßt man soviel $^{n}/_{10}$-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässerige Schicht oben eine blaßrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 5,4 ccm und nicht weniger als 4,1 ccm $^{n}/_{10}$-Kalilauge erforderlich sein, was einem Mindestgehalt von 10,11 % und einem Höchstgehalt von 11,97 % wasserfreien Morphins entspricht. Der zum Titrieren nicht benutzte Teil der wässerigen, salzsauren Morphinlösung soll die bei Morphinum hydrochloricum aufgeführten Reaktionen geben.

Opium. In bezug auf die Prüfung des Opiums erwähnten Gehe & Co.[1]), daß im Laufe des vergangenen Jahres wieder ca. 40 Opiummuster verschiedenster Herkunft auf den Morphingehalt nach der P G. III und P. G. IV untersucht wurden. Die Resultate schwankten von 9,5 % bis 17,8 %. Dabei konnte festgestellt werden, daß die niedrigprozentigen Sorten (bis zu 11 %) manipulierte, d. h. aus hochprozentigem Opium hergestellte Sorten waren. Die Unterschiede zwischen den beiden Bestimmungsmethoden (P. G. III und P. G. IV) betrugen bis zu 2,2 %; sie waren am größten bei den Mustern, deren Morphingehalt unter 12 % betrug und, soweit höherprozentige in Frage kamen, bei jenen, die verhältnismäßig wenig Narkotin enthielten. Narkotinreiche Sorten gaben beim Zusatz der Natriumsalicylatlösung eine trübe Flüssigkeit, die keine oder nur wenig harzige Bestandteile absondert und sich auch bei stundenlangem Stehen nicht klärt. Beim Filtrieren geht das die Trübung bedingende Narkotin mit durchs Filter und löst sich, wenn dann Äther hinzugesetzt wird, in diesem auf. Überhaupt ist der Einfluß der verschiedenen Sorten des Opiums auf den Untersuchungsausfall bei der Methode der P. G. IV so groß, daß man wohl endgültig von ihr in Zukunft wird absehen müssen. An ihre Stelle die Reichardsche Reduktionsmethode zu setzen, erscheint verfrüht. Berücksichtigt man den Umfang, den das Fälschen des Opiums in den Heimatsländern angenommen hat, so wird es überhaupt gewagt erscheinen, einer indirekten Bestimmungsmethode das Wort zu reden. Will man Wandel schaffen, so wird man es in erster Reihe dadurch tun können, daß man die in genügender Menge erhältlichen hochprozentigen Sorten (nicht unter 12 %) beim Einkauf für die Apotheken bevorzugt, vielleicht sogar zu offizinellen macht, und das nach der Methode der P. G. III abgeschiedene Morphin nach der P. G. IV titrimetrisch bestimmt.

Zur Prüfung des Opiums auf den Morphingehalt empfahl Léger[2]) die viel angefeindete, bekanntlich im Prinzip auch vom D. A.-B. IV vorgeschriebene Loofsche Natriumsalicylatmethode

1) Gehe & Co., Dresden, Geschäftsbericht 1903, April. 2) Journ. de Chim. et Pharm. 1903, XVII, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1903, 533.

als diejenige, welche das reinste Morphin in bester Ausbeute erzielen läßt. Jedoch wendet er sie in folgender modifizierter Form an: 6 g bei 60° getrocknetes, gepulvertes Opium werden in einem Stöpselglas mit 48 ccm 2 %iger Natriumsalicylatlösung 5 Minuten lang tüchtig geschüttelt und dann unter öfterem Schütteln noch 1 Stunde stehen gelassen. Man koliert bezw. preßt dann durch Leinwand und filtriert in überdecktem Trichter durch ein Filter von 14 cm Durchmesser. 36 ccm des Filtrates gibt man nun in eine Stöpselflasche, fügt genau 4 ccm Äther und 1 g Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,96) zu, schüttelt 10 Minuten lang und läßt dann 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Morphin rein weiß abgeschieden. Nun setzt man zwei genau gleich große und gleich schwere glatte Filter so in einen Trichter von 4—5 mm Durchmesser, daß die dreifache Schicht des inneren Filters auf die einfache Hälfte des äußeren Filters zu liegen kommt. Diese nunmehr an allen Stellen vierfachen Filter werden mit Wasser gut angefeuchtet. Darauf gießt man die über dem ausgeschiedenen Morphin befindliche Flüssigkeit durch die Filter, rührt das Morphin mit 8 ccm Wasser an und gibt es auch auf die Filter. Mit dem Filtrat dieser 8 ccm wird das Morphin vollkommen auf die Filter aufgespült. Nun wird die Filterröhre durch einen Quetschhahn geschlossen, der Trichter mit Wasser gefüllt, 5 Minuten stehen gelassen und erst dann das Wasser abgelassen. Diese Prozedur wird zweimal wiederholt, um das Filter sorgfältig auszuwaschen. Letzteres wird dann bei 100° getrocknet, darauf dreimal mit je 24 ccm Benzol ausgewaschen und wieder bei 100° getrocknet. Dann nimmt man das innere Filter aus dem äußeren heraus, benutzt letzteres als Tara und wägt. Obgleich Léger dieses Verfahren zur Morphinbestimmung empfiehlt, verhehlt er doch nicht, daß es gleich allen bisher in Vorschlag gebrachten Methoden noch einige Fehlerquellen einschließt, die in der Praxis scheinbar nicht zu umgehen sind. Zunächst wird das Morphin durch Ammoniak nicht vollkommen gefällt, dann lösen die zur Beseitigung des Narkotins angewendeten Flüssigkeiten (Äther, Benzol, Chloroform) immer auch etwas Morphin und zwar um so mehr, als Narkotin in Lösung geht, da letzteres das Lösungsvermögen der betr. Flüssigkeiten für Morphin erhöht. Schließlich nimmt auch das Waschwasser geringe Mengen Morphin auf. Diesen drei Möglichkeiten der Verminderung des Morphingehaltes steht eine Vermehrung desselben dadurch gegenüber, daß das gefällte Morphin meist nicht ganz rein ist. Jedenfalls dürfen die bei der Opiumuntersuchung erhaltenen Morphinwerte nicht als absolute Zahlen betrachtet werden, sondern mehr als Vergleichswerte.

Beiträge zur Kenntnis des Rauchopiums und der beim Opiumrauchen wirksamen Stoffe. C. Hartwich und N. Simon[1]) berichteten über eine Reihe von Untersuchungen des chinesischen Rauchopiums, des sog. Tschandu. Die Untersuchungen betrafen Muster

1) Apoth.-Ztg. 1903, 505 u. 512.

von fertigem Rauchopium aus China, Java und San Francisco, ferner von Rohopium und Rauchopium in sämtlichen Stadien der Verarbeitung aus der Opiumfaktorei in Hongkong und schließlich von aus türkischem und indischem Opium unter Benutzung der Originalgerätschaften selbst dargestelltem Rauchopium. An die Mitteilungen über Herstellung und Untersuchung des Tschandu schließen sich an solche über die Methode zur Bestimmung der Gesamtalkaloïde und des Morphins, über den Nachweis der übrigen Alkaloïde, über Verfälschungen des Rauchopiums, über die beim Opiumrauchen entstehenden Produkte und über verschiedene Stoffe, die man in China gegen die Folgen des Opiumgenusses und zu Entziehungskuren anwendet. Hinsichtlich der Veränderungen, die das Opium bei der Herstellung des Tschandu erleidet, ergeben sich folgende Schlüsse. Geknetetes Opium zeigt noch dieselbe Zusammensetzung wie das Rohmaterial; der anscheinend etwas höhere Alkaloïdgehalt ist auf Rechnung des geringeren Wassergehaltes im gekneteten Opium zu setzen. Bei der Röstung findet weitgehende Zersetzung statt. Das Morphin wird relativ wenig verändert, das Narkotin schon mehr; Kodeïn, Papaverin und Narceïn lassen sich nach dem Rösten nicht mehr, Thebaïn bisweilen noch spurenweise nachweisen. Beim Behandeln des Röstkuchens mit Wasser bleiben die Zersetzungsprodukte und das freie Narkotin ungelöst zurück; in Lösung gehen von den Alkaloïden nur Morphin und ein Teil des Narkotins. Die Fermentation ist nach den Versuchen der Verff. ohne wesentlichen Einfluß, wenigstens auf den Morphingehalt, indessen fielen die Versuche nicht zufriedenstellend aus. Da beim Ausziehen der gerösteten Opiumkuchen mit Wasser rund 50 % unlöslicher Rückstand bleiben und beim Rösten selbst 17,8 % vernichtet werden, ist der Alkaloïdgehalt des Tschandu trotz des bei seiner Herstellung eintretenden Verlustes nicht wesentlich niedriger, als der des Rohmaterials. Der Gehalt des Tschandu an Morphin ist ein relativ hoher, da die andern Alkaloïde größtenteils zersetzt werden oder ungelöst bleiben. Bezüglich der beim Rauchen des Tschandu wirkenden Stoffe sind die Verff. zu dem Schluß gekommen, daß dem Morphin eine Wirkung nicht zuerkannt werden kann, daß dieselbe vielmehr den Produkten der trockenen Destillation: Pyrrol, Pyridin, Aceton u. s. w. zugeschrieben werden muß.

Papayaceae.

Ausführliche Angaben über die Gewinnung des *Papains* aus dem Milchsafte von Carica Papaya machte Francis Watts[1]).

Papilionaceae.

Aus den Blüten von *Butea frondosa,* deren Blätter in Indien in ausgedehntem Maßstabe zur Bereitung eines etwas unbeständigen

1) Agricult. News 1902, 4.

gelben Farbstoffes verwendet werden, isolierten Hummel und Perkin [1]) das *Buteïn*. Das Buteïn $C_{15}H_{10}O_5$ kommt wahrscheinlich in zwei Modifikationen vor, und zwar a) farblos und b) orangegelb. Beim Schmelzen mit Alkali entstehen Resorcin und Protokatechusäure. Die Färbeeigenschaften des Buteïns sind ganz ähnlich denen des Benzylidenanhydroglykogallols. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert das Buteïn einen Farbstoff, dessen Färbeeigenschaften denen des Alizarins etwas gleichen.

Anatomie des Stammes von Derris uliginosa Benth; von F. Perrédès [2]). Die Pflanze wird auf den Fidschiinseln als Fischgift angewendet.

Untersuchungen über die Lokalisation der Alkaloïde in den Genisteen, welche von A. Audemard [3]) ausgeführt wurden, führten zu folgenden Schlüssen. Besonders reich an Alkaloïden sind: *Genista purgans, Sarothamnus scoparius, Retama sphaerocarpa, Genista tinctoria.* Sehr arm an Alkaloïden sind: *Spartium junceum, Retama monosperma, Genista candicans.* In *Genista horrida, Genista germanica* und *Genista Scorpius* wurden keine Alkaloïde aufgefunden. In den vollkommen entwickelten Pflanzen finden sich die Alkaloïde in den grünen und zwar in den peripheren Teilen. In den jungen Pflanzen sind die Alkaloïde hingegen mehr im Bast und im inneren Teil des Rindenparenchyms. Die Pflanzenteile, welche die größten Alkaloïdmengen enthalten, sind in absteigender Linie: die Samen, Stengel, Blätter, Blüten, Wurzel. Zur Gewinnung der Alkaloïde können demnach auch andere Genisteen als Sarothamnus scoparius dienen, hauptsächlich wären zu diesem Zwecke die Samen, die Blätter und die jungen Zweigspitzen zu verwenden.

Edmund White [4]) hat versucht, auf dem von Etti [5]) angegebenen Wege aus *Malabar-Kino* »Kinoïn« herzustellen, indem er gepulvertes Kino in siedende verdünnte Salzsäure eintrug, nach dem Abkühlen die überstehende Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Kinorot abgoß, mit Äther ausschüttelte und den Ätherrückstand aus heißem Wasser umkrystallisierte. Es ist dem Verfasser auch beim Verarbeiten verschiedener Muster von notorisch echtem Malabar-Kino nicht gelungen, den von Etti beschriebenen Körper zu gewinnen; es resultierte in allen Fällen Brenzkatechin.

Malabar-Kino wurde auch von F. Lühn [6]) untersucht. Lühn fand bei 105° 15,9 % Trockenverlust und in dem lufttrocknen Material 0,9 % Asche. Von wasserfreiem Aceton wurde es nur teilweise gelöst. Es blieben etwa 53,5 % ungelöst. Der unlösliche Anteil hatte einen höheren Aschengehalt, während in dem in Lösung gegangenen Anteil entsprechend weniger gefunden wurde. Der Gehalt an Gerbsäure wurde nach verschiedenen Methoden

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 521. 2) Pharm. Archives 1902, No. 8.
3) Bull. de Pharm. d. Sud-Est 1903, 128. 4) Pharm. Journ. 1903, Mai, S. 676. 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, S. 1879.
6) Pharm. Ztg. 1903, 593.

bestimmt, die gefundenen Werte schwanken jedoch ganz erheblich. Kinoïn hat Lühn nicht finden können, weder nach Etti wie vorstehend angegeben, noch nach Eisfeldt durch direktes Behandeln des vorher bei 100° getrockneten Kinos mit Äther oder der getrockneten Kinogerbsäure, erhalten durch Fällung mit Bleiessig und Zusetzen des Niederschlages durch H_2S. Zahlreiche Versuche, die Kinogerbsäure krystallinisch zu erhalten, blieben erfolglos.

Mitteilungen über ein Kino-Enzym machte David Hooper[1]). Lange schon vermutete man als Ursache des »Gelatinierens« von Kinotinkturen das Vorhandensein eines Enzyms. Nach einer Beschreibung von Kinostammpflanzen, der zu entnehmen ist, daß nicht nur Pterocarpus Marsupium, sondern auch Butea frondosa, Macaranga roseburghii und Myristica gibbosa Kino liefern, geht der Verfasser näher auf die Schilderung der Eigenschaften dieses letzteren ein. Nachdem das Enzym auf eine näher beschriebene Weise isoliert worden war, wurden noch weitere Versuche bezüglich der Beständigkeit desselben gegen höhere Temperaturen angestellt, wobei sich zeigte, daß das Kino-Enzym bei 100° seine Wirksamkeit völlig einbüßte, während es bei 90° noch unverändert war.

N'Kula du Mayombé, N'Gula oder Gula wird ein lebhaft roter Farbstoff genannt, den die Eingeborenen des Kongo aus *Pterocarpus cabra Wild.* gewinnen[2]).

Über die antibakteriellen Eigenschaften des Perubalsams; von M. Piorkowski[3]). Vom Perubalsam nahm man in früherer Zeit an, daß ihm eine gewisse desinfizierende Kraft innewohne. Verf. hat die angebliche Desinfektionswirkung des Perubalsams einer Prüfung unterzogen, und zwar wurden 3 Balsame aus Apotheken, das Peruol, eine 25 %ige Peruskabinlösung in Öl und 4 Balsame aus der Sammlung des Berliner pharmazeutischen Instituts untersucht sowie auch einige Komponenten des Perubalsams, nämlich Cinnameïn, Zimtsäure und Styracin. Dem Perubalsam kommt nach diesen Versuchen keine desinfizierende Wirkung zu. Beim Cinnameïn konnte bis zu 1,5 % keine Sterilität erreicht werden, mit Styracin nicht bis zu 4 %. Die Zimtsäure wirkte bei 2 % entwickelungshemmend, bei 4 % sicher abtötend. Als Testobjekte dienten Staphylokokken, Streptokokken, Pyocyaneus, Typhus-, Diphtheriebazillen etc.

Zur Prüfung der Löslichkeit des Perubalsams in Weingeist; von G. Weigel[4]). Nach dem D. A.-B. IV ist der Perubalsam eine mit Weingeist klar mischbare Flüssigkeit. Ob der Balsam in einem bestimmten Verhältnis in Weingeist klar löslich ist, sagt das Arzneibuch nicht. Verf. hat infolgedessen Lösungsversuche mit mehreren Proben echten Balsams, deren Cinnameïngehalt 63,59 bezw. 56,5 % betrug, angestellt. Als Lösungsmittel wurde 90 und

---

1) Pharm. Journ. 1903, 840; d. Pharm. Ztg. 1903, 636.
2) Rev. des Cult. colon. 1902, S. 42. 3) Ber. d. d. pharm. Ges. 1903, 386. 4) Pharm. Zentralh. 1903, 271.

96 %iger Weingeist sowie absoluter Alkohol angewandt. Die Ergebnisse waren folgende:

Anzahl der Teile des Lösungsmittels	90 %iger Weingeist	96 %iger Weingeist	Absoluter Alkohol
1	klar	klar	klar
2	»	»	»
3	Opalescens	»	»
4	schwache Trübung	»	»
5	Trübung	Opalescenz	»
6	»	schwache Trübung	Opalescenz
7	»	Trübung	schwache Trübung
8 und mehr	»	»	Trübung

Hieraus ist ersichtlich, daß Perubalsam sowohl in 90 %igem als auch in 96 %igem Weingeist und selbst in absolutem Alkohol nicht in allen Verhältnissen klar löslich ist. Cinnameïn ist in gleichen Teilen 90 %igem Weingeist nicht löslich, es löst sich erst in 4 bis 5 Teilen, während 96 %iger Weingeist und absoluter Alkohol das Cinnameïn in jedem Verhältnisse klar lösen.

Auch Caesar u. Loretz[1]) fanden, daß sich der Perubalsam in gleichen Teilen 90 %igen Spiritus blank auflöst; bei allmählichem weiteren Zusatz von Spiritus tritt deutliche Trübung ein, welche bei der sechsfachen Menge Spiritus sich bis zur Undurchsichtigkeit steigert. Aus diesem Gemisch setzt sich bald ein Bodensatz ab. Einen Perubalsam der sich in 90 %igem Spiritus in allen Verhältnissen klar löst giebt es nicht, deshalb ist auch in anderen Landespharmakopöen das Löslichkeitsverhältnis des Perubalsams in Spiritus zu 1+1 festgesetzt.

Tamaquaré (Tamaquary, Tamacoare) ist ein flüssiger Körper, der in Brasilien von einer Myrospermum-Art gewonnen wird. Als spezifisches Gewicht wurde 1,0055 ermittelt. In Weingeist löst er sich zu gleichen Teilen. Ein ätherisches Öl ließ sich in keiner Weise abscheiden. Tamaquaré trocknet nicht ein und fühlt sich beim Verreiben zwischen den Fingern mehr fettig als harzig an. Die weingeistige Lösung reagiert auf Lackmus stark sauer. Zur Neutralisierung der Säure von 1 g Tamaquaré bedarf man annähernd 0,08 g Kalihydrat. Bei der Verseifung wurden ungefähr 1,7 % Glycerin (etwa 25 bis 30 % fettem Öle entsprechend) gewonnen. Der unverseifbare Rückstand dürfte hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich Harzen, weniger aus Fettalkoholen bestehen. Eine genauere Untersuchung derselben hatte nicht stattgefunden. Im kochenden Wasser verändert es sich nicht, wird es dagegen mit verdünntem Ammoniak behandelt, so wird es so fest, daß man es schneiden kann. Läßt man diese Masse längere Zeit getrocknet stehen, so sondert sie einen durchsichtigen, fettig anzufühlenden und einen undurchsichtigen, zähen gelben Teil ab. Beide lösen sich in Weingeist mit saurer Reaktion. Wurde die Säure des Tamaquaré mit der berechneten Menge Alkali in weingeistiger Lösung abgestumpft und der Weingeist verdunstet, so

1) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1903.

hatte sich die Farbe und Konsistenz des Tamaquaré nicht verändert, dagegen zeigte es sich beim Verreiben zwischen den Fingern klebriger als vorher. Mit gleichen Teilen Mandelöl verdünnt tritt eine grünliche Färbung auf. Verwendung findet es in der Augenheilkunde in Form einer Salbe [1]).

Piperaceae.

Über die Bestandteile der Kawawurzel; von P. Siedler [2]). In seinen Mitteilungen berichtete Verf. zunächst über die bisherige den Gegenstand behandelnde Literatur und geht sodann zu seinen eigenen, im Verein mit Winzheimer ausgeführten Arbeiten über. Dieselben ergaben zunächst hinsichtlich der Anatomie der Wurzel das Folgende: Im Querschnitt durch eine ca. 1 mm dicke Wurzel bemerkt man unter einem stark kollabierten Oberhautgewebe zunächst einige Schichten von hypodermalem Charakter und darunter ein aus 8—10 Reihen weiter, tangential gestreckter, lückig verbundener, dünnwandiger Zellen bestehendes Rindengewebe, in welchem sich vereinzelt Zellen mit verdickten Wänden finden. Darunter liegt eine aus einer einzigen Zellreihe bestehende dünnwandige Endodermis und unter dieser ein einschichtiges Perikambium. Der zentrale Zylinder ist tetrarch; die vier breiten, keilförmigen, aus vielen großen, getüpfelten, in Holzfasern eingebetteten Gefässen bestehenden Holzstrahlen sind von einander durch Markstrahlen, welche aus 4—6 Reihen radial gestreckter Zellen bestehen, getrennt. Das Zentrum besteht aus großen Zellen mit verholzten Wänden. Rinden- und Markstrahlzellen sind mit Stärke völlig erfüllt; viele enthalten aber an Stelle von Stärke Harz, welches mit konzentrierter Schwefelsäure rot wird. Das vor jedem Holzstrahl liegende Phloëm besteht aus tangential gestreckten, stark kollabierten Zellen. Im späteren Alter wird die Wurzel polyarch, die Markstrahlen nehmen bedeutend an Breite zu, während das Rindengewebe an Durchmesser kaum noch gewinnt. Am Perikambimu treten Gruppen unregelmäßiger, sekundärer Gefäßbündel auf, das Mark schwindet mehr oder minder und der zentrale Zylinder verholzt. Hinsichtlich der Chemie der Wurzel wurde zunächst das von früheren Autoren, besonders Lewin beschriebene Methysticin dargestellt, ein indifferenter, kristallinischer Körper, der einen Methylester der Methysticinsäure (ein Methylenäther des Brenzkatechins) darstellt, ferner das Yangonin, ein ebenfalls indifferenter, kristallinischer Körper. Dann wurde das Vorkommen eines von Lavialle aufgefundenen Alkaloïds bestätigt und die Anwesenheit eines Glykosids festgestellt, welches vorläufig mit dem Namen: »*Kawaglykosid*« bezeichnet wird. Der wichtigste Bestandteil der Wurzel ist das Harz, da dasselbe als Träger der anästhesierenden

1) Pharm. Post. 1903.; d. Pharm. Centralh. 1903, 800.
2) Vortrag gehalten auf der Deutschen Naturforscher-Vers. 1903 in Cassel; Apoth.-Ztg. 1903, 670.

Wirkung der Droge zu betrachten ist. Eine Lösung des Harzes in ostindischem Sandelöl wurde bekanntlich von der Firma J. D. Riedel unter dem Namen »Gonosan« als Antigonorrhoicum in die Therapie eingeführt. Lewin hatte das Harz in petrolätherlösliches α- und petrolätherunlösliches β-Harz getrennt. Diese Trennung ist eine sehr langwierige; nach wochenlanger Einwirkung des Lösungsmittels ist das α-Harz dem ursprünglichen Harzgemische noch nicht entzogen. Die in gewissen Zeitintervallen enthaltenen Auszüge verhalten sich schon in ihrem Äußern sämtlich verschieden. Zur Analyse des ursprünglichen Harzgemisches wandten Siedler und Winzheimer das von Tschirch eingeführte Verfahren des fraktionierten Ausziehens der ätherischen Lösung mit 1 %igen Lösungen von Ammoniumkarbonat, Soda und Kalihydrat an. Von allen drei Lösungsmitteln wurde ein gewisser Prozentsatz des Harzgemisches aufgenommen, der bei weitem größte Teil aber blieb ungelöst und besteht demnach aus indifferenten Harzsäureestern (Resenen). Die Untersuchung der Wurzel auf ätherisches Öl ergab ein negatives Resultat. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Wardleworth [1]) machte Mitteilung über eine *Verfälschung der Früchte von Piper Cubeba* mit solchen von *Piper ribesoides,* die er auf dem Londoner Markte beobachtete. Der Unterschied der beiden Früchte macht sich besonders in dem aus ihnen gewonnenen ätherischen Oele bemerkbar.

Über chemische Untersuchungen des langen Pfeffers hat A. Wangerin [2]) berichtet. Außer den als Bestandteilen der Droge bereits bekannten Piperin und Piperidin konnte Verfasser bei seiner sehr sorgfältigen Nachprüfung weitere Alkaloïde nicht auffinden. Dagegen konnte er in der Asche deutlich Mangan nachweisen, was andere Autoren nicht getan haben. Außer Mangan wurden in der Asche Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O und Na_2O, sowie HCl, SO_4H_2 und PO_4H_3 aufgefunden. Besondere Sorgfalt widmete Verfasser der chemischen Untersuchung des ätherischen Öls im langen Pfeffer, bezüglich dessen auf die Originalarbeit verwiesen werden muß. Das Öl erwies sich als frei von Stickstoff und Schwefel und enthält auch nur etwa 2 % Sauerstoff.

Polygonaceae.

Über Herba Polygoni avicularis; von Fr. Göller [3]). Polygonum aviculare, der bekannte Vogelknöterich, war einstmals als Herba Centumnodi officinell und kommt seit längerer Zeit wieder in größeren Mengen in den Handel als »Homeriana« oder »echter russischer Knöterich«, sicher wirkendes Mittel gegen Lungentuberkulose. Die Pflanze ist an ihrem niederliegenden, reich verzweigten Stengel mit fast sitzenden, etwa 1,5 cm langen Blättern mit häufigen Nebenblättern, sowie an ihren kleinen grünlichen oder rötlichen Blüten leicht zu erkennen. Ihre anatomischen Verhältnisse

1) Brit. and Colon. Drugg. 1902, 208. 2) Pharm. Ztg. 1903, 453.
3) Pharm. Centralh. 1903, 922.

wurden von Mittlacher[1]) untersucht, da die Droge in die neue Ausgabe der österr. Pharmakopöe aufgenommen werden soll. Seine Beobachtungen sind jedoch stellenweise nicht ganz zutreffend. Die Blattepidermis besteht keineswegs aus buchtig polygonalen Zellen, die Zellwände sind vielmehr durchweg nur ganz schwach gebogen, fast geradlinig und häufig getüpfelt. Wie es bei dem zentrischen gebauten Blatt zu erwarten ist, befinden sich zu beiden Seiten desselben gleichviel Spaltöffnungen, welche etwas vertieft liegen, dieselben sind jedoch in der Regel nicht von zwei, sondern mindestens von drei, manchmal auch von zwei oder 4 Zellen begrenzt. Charakteristisch ist die Streifung der Cuticula, welche bei nicht zu jungen Blättern besonders auf der Oberseite deutlich zu sehen ist. Unter der Epidermis zeigt der Blattquerschnitt auf beiden Seiten Palissadenparenchym. Schwammparenchym ist nur schwach ausgebildet und führt in vielen Zellen Kristalldrusen von Calciumoxalat, deren Durchmesser nach meinen Messungen bis zu 62 μ beträgt, in der Regel maßen sie etwa 40 μ. Diese Kalkoxalatkrystalle finden sich auch in der Rinde und im Mark des Stengels, sowie in der Rinde der Wurzel. Letztere ist stark verholzt. Die Früchte sind dreikantige, braungefärbte Nüßchen, deren Exocarp aus gelb bis braun gefärbten, geschichteten Steinzellen besteht, welche gelbe bis bräunliche Tröpfchen einer öligen Substanz enthalten. In den Samen finden sich dem Amylum Oryzae ähnliche, eckige, kleine Stärkekörnchen. Die Pflanze ist reich an Gerbstoff. Besonders die Blätter werden durch Eisenchloridlösung in allen Zellen fast schwarz gefärbt. Kalilauge färbt den Inhalt der Epidermiszellen tief indigoblau. Eine eingehendere chemische Untersuchung hat Lebbin[2]) ausgeführt unter besonderer Berücksichtigung der Unterschiede, welche zwischen der Droge deutschen und der russischen Ursprungs bestehen. Beide wurden ohne Wurzeln untersucht. Ferner wurde eine Untersuchung des Weidemannschen Homerianatees, der bekanntlich mit den Wurzeln in den Handel kommt, ausgeführt. Wesentliche Unterschiede fanden sich in dem Zuckergehalt, welcher in der russischen Pflanze 2,5 %, in der deutschen 2 % und im Homerianatee 2,1 % betrug; ätherisches Öl enthielt die russische Droge ebenfalls mehr, nämlich 0,029 % gegen 0,0036 % in der deutschen und 0,025 % im Homerianatee. Umgekehrt lag das Verhältnis bei den Gerbstoffen und Bitterstoffen, von denen die russische Pflanze 1,8 %, die deutsche 2,29 % enthielt, Weidemanns Tee 4,1 %. Harzartige Stoffe fanden sich in der deutschen Pflanze 1,6 % gegen 1,0 bezw. 1,14 % in der russischen, und Wachsstoffe in der ersteren 0,8, in der letzteren 0,56 bezw. 0,67 %. Lebbin will aus diesem Befunde den Grund der besseren Wirksamkeit der russischen Droge gegenüber der deutschen mit Wahrscheinlichkeit herleiten.

E. Gilson[3]) berichtete über die *Chemie des Rhabarbers.* Im

1) Pharm. Post 1902, Nr. 24. 2) Med. Woche 1902, No. 21.
3) Rev. pharmac. 1902, 201.

chinesischen Rhabarber sind Gallussäure und Zimtsäure vorhanden. Der Rhabarbergerbstoff ist kein einheitlicher Körper. Gilson konnte aus demselben drei verschiedene krystallinische Körper isolieren, und zwar ein Glykosid (Glykogallin, $C_{15}H_{16}O_{10}$), das bei der Hydrolyse in Glykose und Gallussäure zerfällt, ein weiteres Glykosid (Tetrarin, $C_{32}H_{32}O_{12}$), das in Glykose, Gallussäure und Zimtsäure zerlegt werden kann, ferner einen Aldehyd (Rheosmin, $C_{10}H_{12}O_2$). Letzterer kristallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 79,5° C. und besitst in hohem Masse den charakteristischen Rhabarbergeruch. Als vierter Bestandteil ist ein katechinartiger Körper im Rhabarber vorhanden.

Schneller Nachweis von Kurkuma im Rhabarberpulver; von Gioachino Griggi [1]). Von allen Pharmakopöen gibt nur die Pharm. Helvet. eine Methode zum Nachweis von Kurkuma in Rhabarber an, die darin besteht, daß man Borsäure auf einen Äther-Chloroformauszug von Rhabarber, mit dem man Filtrierpapier benetzt hat, einwirken läßt. Schneller, sicherer und empfindlicher ist der Nachweis, den Verf. folgendermaßen beschreibt: 1 g des zu untersuchenden Rhabarberpulvers mischt man im Mörser mit 0,1 g gepulverter Borsäure; das Gemisch gibt man in eine Porzellanschale, befeuchtet es mit 9,6 g verd. Schwefelsäure und erwärmt mäßig unter beständigem Umrühren des breiförmigen Gemisches. Reiner Rhabarber wird hierbei nur eine leichte Bräunung annehmen, die um so deutlicher wird und schließlich in Grau übergeht, je länger die Erwärmung dauert. Es findet hier ein einfacher Röstungsprozeß statt. Der mit Kurkuma verfälschte Rhabarber nimmt beim Erhitzen allmählich eine dunkelpurpurrote Farbe an, die auf die Umwandlung des Kurkumins in Rosocyanin zurückzuführen ist. Läßt man das Gemisch nun erkalten und fügt etwas verdünntes Ammoniak hinzu, so wird man bei reinem Rhabarber die charakteristische Färbung erhalten, die er in Gegenwart von Alkalien zeigt; der mit Kurkuma versetzte Rhabarber wird infolge des gebildeten Rosocyanins sich blau färben, welche Farbe nach kurzer Zeit in schmutzig grau übergeht.

Podocarpaceae.

Das Rimuharz, das Harz des wertvollsten neuseeländischen Bauholzbaumes (Dacridium cupressinum), erfüllt die Risse und Spalten des Kernholzes fast gänzlich. Es ist ein hartes, rosarotes Harz von deutlich kristallinischem Bruche, das nach den Untersuchungen von Easterfield und Aston [2]) zu ungefähr 75 % aus der kristallinischen *Rimusäure* besteht. Diese schmilzt bei 192 bis 193° C. und destilliert unter geringer Zersetzung bei 296 bis 300° C. unter 21 mm Druck, ist optisch linksdrehend, $\alpha D =$ — 159° in 10 %iger alkoholischer Lösung, und löst sich leicht in

1) Bollet. Chimic. Farmaceut. September 1903.
2) Chem.-Ztg. 1903, 709; d. Pharm. Centralh. 1903, 527.

Alkohol und Äther, nur wenig in Wasser oder Petroläther. Ihre Formel ist: $C_{15}H_{18}.OH.CO_2H$. Die Baryumverbindung ist das charakteristischste Salz.

Primulaceae.

Über das Vorkommen von Volemit in einigen Primulaceen; von J. Bougault und G. Allard [1]). Bei der Untersuchung der unterirdischen Teile verschiedener Primulaceen (Primula grandiflora Lam., P. elatior Jacq., P. officinalis Jacq. u. a.) isolierten Verfasser einen krystallinischen, mehrwertigen Alkohol, den sie zuerst Primulit nannten, später aber mit dem von Bourquelot im Lactarius volemus aufgefundenen Volemit $C_7H_{16}O_4$ identifizierten. In reinem Zustande besitzt der Volemit den Schmelzpunkt 154—155° und das Drehungsvermögen $\alpha[D] = + 2{,}65°$, welches in wässeriger Lösung nicht mit der Konzentration schwankt und durch Borsäure nicht, durch Borax dagegen beträchtlich — 0,7955 g Volemit und 2 g Borax gelöst zu 27,6 ccm zeigen das $\alpha[D] = + 20{,}83°$ — beeinflußt wird. In Wasser ist der Volemit leicht, in Alkohol schwer, in Äther garnicht löslich. Das Volemitäthylacetat schmilzt bei 206° und zeigt in Chloroformlösung das $\alpha[D] = + 46{,}40°$. Das Volemitacetat schmilzt bei 62°. — Die Abweichungen in den Angaben Bourquelots sind wahrscheinlich auf eine geringe Verunreinigung des Bourquelotschen Produktes mit Mannit zurückzuführen.

Ranunculaceae.

Die chemische und physiologische Wertbestimmung der Akonitpräparate hat B. Stevens [2]) nebeneinander auf ihre Zweckmäßigkeit geprüft, um die beste Methode ausfindig zu machen. Als solche erwies sich für die *Tubera Aconiti* die folgende: 10 g Akonitknollen werden mit 75 ccm einer Mischung aus 7 Vol. Alkohol und 3 Vol. Wasser vier Stunden lang unter öfterem Schütteln mazeriert. Das Ganze packt man dann in einen kleinen Perkolator, läßt gut ablaufen und perkoliert mit der gleichen Alkoholmischung nach, bis 150 ccm Perkolat gewonnen sind. Das Perkolat mischt man dann in einem flachen Teller mit 5 g Bimsteinpulver und dampft bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 5 ccm $^1/_{10}$-Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, gibt die Lösung in einen Scheidetrichter, wäscht Teller und Filter mit etwa 40 ccm Wasser nach und schüttelt das Ganze fünf Minuten lang mit 25 ccm Äther und 2 ccm Ammoniak. Man trennt dann beide Schichten und schüttelt die wässerige Schicht in gleicher Weise erst mit 15 ccm Äther und dann noch zweimal mit je 10 ccm Äther drei Minuten lang aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 3 ccm $^1/_{10}$ Säure aufgenommen und der Säureüberschuß

1) Compt. rend. 135, 796.
2) Pharm. Archives 1903, 4; d. Pharm. Ztg. 1903, 733.

mit $^1/_{50}$-Alkali zurücktitriert. (Haematoxylin als Indikator.) Die Anzahl der zur Bindung des Alkaloïds verbrauchten Kubikzentimeter Säure, mit 0,645 multipliziert, gibt den Prozentgehalt der Knollen an Alkaloïd. *Tinctura Aconiti* ist erst ebenfalls mit Bimsteinpulver zur Trockne einzudampfen und der Rückstand in der angegebenen Weise weiter zu behandeln. Für je 100 g der in Arbeit genommenen Tinktur (1 : 10) ist die zur Bindung des Alkaloïds nötig gewesene Menge Kubikzentimeter Säure mit 0,0645 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt der Alkaloïde zu berechnen. Von *Extractum Aconiti* mischt man 5 g mit 10 g Bimsteinpulver, fügt 10 ccm $^1/_{10}$-Schwefelsäure hinzu und verreibt das Ganze gleichmäßig. Dann wird in den Scheidetrichter filtriert, mit 50 ccm Wasser nachgewaschen und in bekannter Weise weiter gearbeitet. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß ein etwa zu hoch erhitztes Extrakt infolge der hierdurch bedingten Zersetzung der Alkaloïde falsche Zahlen gibt. Die physiologische Wertbestimmung mit Hilfe des Tierexperiments erscheint nach Stevens' Erfahrungen bei den Akonitpräparaten nicht angezeigt, da sie sichere Schlüsse auf die Güte derselben nicht immer zuläßt.

Indische Akonit-Wurzeln waren der Gegenstand eingehender Untersuchungen G. Watts[1]). Als nicht giftige Arten wurden angegeben: Aconitum heterophyllum Wall, A. palmatum Dou, ferner zwei Varietäten A. multifida und A. rotundifolia; bezüglich der Nichtgiftigkeit dieser beiden letzteren, die man bisher für Aconitum Napellus hielt, walten jedoch Zweifel ob. Giftig sind: A. ferox Wall und A. spicatum, von welcher Nepaul-Akonit stammen soll. Ferner A. laciniatum, A. atrox, A. polyschizum, A. rigidum, A. dissectum, A. hians, während A. Napellus nach den neuesten Forschungen Stapfs in Indien gar nicht vorkommen soll.

Über das Vorkommen der Aconitsäure in Adonis aestivalis; von P. Trapani[2]). Aus 10 kg trockener zerstückelter Adonis aestivalis erhielt Verf. durch Abkochung und Einengung der Flüssigkeit, Behandlung teils mit Bleiessig, teils mit Bleizucker, Auswaschen, Entbleien mit H_2S, Filtrieren und Einengen im Wasserbade und Extraktion mit Äther ungefähr 5 g einer kristallinischen schneeweißen Substanz, die durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Elementaranalyse sich als Aconitsäure erwies. Die Menge aber dieser im Adonis aestivalis enthaltenen Säure ist viel kleiner als die von Adonis vernalis gelieferte.

Rhizoma Hydrastis; von Caesar und Loretz. Das angegebene Verfahren zur Bestimmung des Hydrastins[3]) hat sich gut bewährt. Der Gehalt der im Laufe des letzten Jahres von Caesar und Loretz[4]) geprüften Partien Hydrastiswurzeln schwankte zwischen 2,31 %, 3,19 %, 3,25 %, 3,82 %, 4,21 % und 4,87 % in

1) Pharm. Journ. 1903, 63; d. Pharm. Ztg. 1903, 142.
2) Arch. di farmac. e terapeut. 1903, Vol. XI, fasc. 3; d. Biochem. Centralbl. 1903, 172. 3) Dies. Ber. 1902, 98. 4) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1903.

trockner Droge, war also bei den einzelnen Ablieferungen ein außerordentlich verschiedener.

Alkaloïde von Isopyrum. Nachweislich ist das Isopyrum nur einmal, vor etwa 30 Jahren, von Hartsen chemisch untersucht worden, welcher aus *Isopyrum thalictroides*, welches in allen Mittel-, Nordwest- und Südweststaaten Amerikas häufig vorkommt, zwei Alkaloïde isolierte: Isopyrin und Pseudoisopyrin. G. B. Frankforter[1]) erhielt jetzt durch Extrahierung der Wurzeln von Isopyrum thalictroides mit salzsäurehaltigem Alkohol eine aus weißen Kristallen bestehende weiße, filzartige Masse. Unter dem Mikroskope bildet dieses Hydrochlorid feine prismatische Nadeln, die bei 255—257° schmelzen. Das aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorids ausgeschiedene freie Alkaloïd bildet eine weiße kristallinische Substanz, welche verschieden ist von dem Isopyrin und Pseudoisopyrin Hartsens und scharf bei 160° schmilzt. Das *Isopyrin*, wie es Verf. nennt, hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{46}NO_{9}$; es bildet eine Methyljodidverbindung der Formel $C_{28}H_{46}NO_{9}.CH_{3}J$.

Rosaceae.

Über das Vorkommen von Eugenol in der Wurzel von Geum urbanum; von Bourquelot und Hérissey[2]). Die Verff. machten die Beobachtung, daß beim Zerreiben der Wurzel von Geum urbanum ein Geruch nach Nelkenöl auftritt. Bereits von Tromsdorff wurde die Gegenwart von Nelkenöl in dieser Wurzel angenommen. Nach der Untersuchung der Verff. ist dasselbe jedoch in der Wurzel nicht präexistierend, es entsteht vielmehr unter der Einwirkung eines löslichen Ferments auf ein Glykosid. Es ist ihnen gelungen, durch Mazerieren einer größeren Menge frischer Wurzel von Geum urbanum mit Wasser, darauffolgende Destillation und Ausschütteln des Destillats mit Äther und Eugenol zu isolieren, das durch Überführung in die Benzoylverbindung charakterisiert wurde. Durch Eintragen der Wurzel in siedendem 95%igem Weingeist wird das Ferment zerstört; das alkoholische Extrakt gibt geruchlose Lösungen; man kann aber in denselben den Geruch nach Nelkenöl hervorrufen, wenn man etwas frische, nicht mit Akohol behandelte Wurzel hinzufügt. Emulsin vermag Geruch nach Nelkenöl nicht zu entwickeln, das Ferment kann daher mit Emulsin nicht identisch sein. Durch Bierhefe wird das das Eugenol liefernde Glykosid nicht angegriffen.

Rubiaceae.

Über die Bildung des Chinins in den Cinchonen. In einem Bericht über seine Studienreise nach Niederländisch- und Britisch-Indien machte Stuhlmann[3]) die interessante Mitteilung, daß die chemische Untersuchung gezeigt hat, daß die Annahme von Lotsi[4]),

1) Chem.-Ztg. 1903, Repert. 27, 56. 2) Répert. de Pharm. 1903, 518.
3) Beiheft z. Tropenpflanzer 1903, No. 1, 20.
4) Dies. Bericht 1899, 143.

das Chinin würde in den Blättern gebildet, falsch sein muß. Van Leersum fand, daß Bäume, die der Blätter ganz beraubt wurden, und an denen man die neu kommenden Blätter alle Monat abnahm, nach 12 Monaten eine Vermehrung des Chinins um $^1/_2$—1 % zeigten; es scheint demnach, daß die Blätter beim Stoffwechsel das Chinin verbrauchen und nicht produzieren.

Cortex Chinae. Daß bei der Bestimmung des Alkaloïdgehaltes sehr rasch gearbeitet werden muß, wenn man befriedigende Resultate erhalten will, wurde durch Untersuchungen von G. Fromme [1]) aufs neue bestätigt. Er hat seinem Untersuchungsgange folgende Fassung gegeben: 2,5 g feines oder grobes Pulver, 2 ccm Acid. hydrochlor. pur. (25 %), 20 ccm Wasser werden in einer 200 g-Flasche 10 Minuten im Dampfbade erhitzt, nach dem Erkalten 50 g Äther und 25 g Chloroform zugesetzt, einmal kräftig durchgeschüttelt, mit 5 ccm Natronlauge (15%ig) übersättigt und das Gemisch 10 Minuten hindurch anhaltend und kräftig geschüttelt. Hierauf werden 3 g Tragantpulver zugefügt und nochmals kräftig durchgeschüttelt. Von dem nun klaren Äther-Chloroformgemisch werden jetzt 60 g (entsprechend 2 g Rindenpulver) rasch abfiltriert, auf die Hälfte des Volumens eingeengt und nach Zusatz von 20 g Äther mit 10 ccm $n/_{10}$ Salzsäure und mit 2×10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Durch nochmaliges Ausschütteln mit 5 ccm $n/_{10}$ Salzsäure hat man sich in einem Tropfen dieser Ausschüttelung durch Meyers Reagens zu überzeugen, ob alles Alkaloïd dem Äther-Chloroform entzogen war. Tritt keine Alkaloïdreaktion mehr ein, so gießt man diese 5 ccm Säure weg; zeigt sich aber in derselben noch Alkaloïd, so sind sie den ersten sauren bezw. wässerigen, vereinigten und filtrierten Ausschüttelungen zuzufügen, das Äther-Chloroformgemisch zweimal mit je 5 ccm Wasser auszuschütteln und diese ebenfalls den ersten Ausschüttelungen zuzusetzen. Alsdann wird der Überschuß von Säure durch $n/_{10}$ Lauge zurücktitriert und die an Alkaloïd gebundenen Kubikzentimeter Salzsäure mit (0,0309×50 =) 1,545 multipliziert, um den Prozentsatz an Alkaloïden zu erhalten. Zur Bestimmung der Alkaloïdmenge auf gewichtsanalytischem Wege werden die vereinigten sauren und wässerigen Ausschüttelungen aus dem Äther-Chloroformgemisch schwach mit Ammoniak übersättigt, die ausgeschiedenen Alkaloïde durch rasches und kräftiges Ausschütteln mit 20—10—10 ccm Äther-Chloroform (2 + 1) in dieses Lösungsmittel übergeführt und die vereinigten und filtrierten Äther-Chloroformausschüttelungen in einem tarierten Erlenmeyerkolben abdestilliert, Rückstand einige Male mit Äther aufgenommen und dieser jedesmal weggekocht, dann bei höchstens 100° C. getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Die gefundene Menge mit 50 multipliziert gibt den Prozentgehalt. Im Hinblick darauf, daß das Haematoxylin zwar für Chinaalkaloïde der bis jetzt beste, immerhin doch kein vollkommener Indikator ist und zum sicheren Arbeiten große Übung voraussetzt, die aber

1) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1903, Sept.

bei den alljährlich in den Apotheken nur einige Male ausgeführten Chinaalkaloïd-Bestimmungen nicht vorliegen wird, gibt Fromme für die Praxis des Apothekers, wie auch Beuttner der gewichtsanalytischen Methode unbedingt den Vorzug. Die Vorzüge des oben angegebenen Untersuchungsganges liegen: 1. in der glatten Trennung der wässerigen Flüssigkeiten von Äther-Chloroformgemischen, 2. in der raschen Ausführbarkeit, 3. in der Zuverlässigkeit der Resultate. Die Identitätsreaktion (Thalleiochin) kann in dem nach Abnahme von 60 g verbleibenden Reste der ersten Äther-Chloroformausschüttelung vorgenommen werden.

Wertbestimmung von Cortex Cinchonae; von E. Beuttner[1]). Zur Bestimmung der Alkaloïde in der Chinarinde schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: 7 g Chinarindenpulver (Sieb VI) übergießt man in einer Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt mit 55 g Chloroform, versetzt die Mischung mit 5 g Natronlauge (10 %) und schüttelt sie während 3 Stunden häufig und kräftig um. Hierauf fügt man 85 g Äther und nach tüchtigem Umschütteln noch 3 g Tragantpulver und so viel Wasser zu (10—20 g), daß sich das Rindenpulver beim kräftigen Schütteln zusammenballt. Das Äther-Chloroformgemisch wird alsdann sogleich vollständig in ein Arzneiglas abgegossen und darin mit 2 g Wasser und 1 Tropfen Natronlauge (10 %) durchgeschüttelt, nachher werden 3 g Tragantpulver zugefügt. Nach kräftigem Umschütteln werden 100 g der vollkommen klaren Äther-Chloroformlösung durch einen Bausch trockener reiner Watte in einen Scheidetrichter filtriert, der Rest der Lösung wird beiseite gestellt. In den Scheidetrichter bringt man 15 ccm n/10 Salzsäure und 5 ccm Wasser und schüttelt die Mischung einige Minuten lang tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Ätherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter und wäscht letzteres noch mit Wasser nach. Zu der gesamten sauren Flüssigkeit fügt man die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Haematoxylin in 1 ccm Weingeist und läßt unter Umschwenken so viel n/10 Natronlauge zufließen, bis die Mischung beim kräftigen Umschwenken die gelbliche Färbung mit einer bläulich-violetten vertauscht. Die Menge der hierzu verbrauchten Lauge soll nicht mehr als 6,8 ccm betragen. — 5 ccm der beiseite gestellten Äther-Chloroformlösung werden in einem Porzellanschälchen eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ccm Wasser und 10 Tropfen Essigsäure aufgenommen und die Lösung filtriert. Wird 1 ccm des Filtrates zu einer Mischung von 10 ccm Wasser und 2 Tropfen Bromwasser gebracht, so soll dieses Gemisch auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine schön grüne Färbung annehmen.

Über Anbau von Cinchona in Amani in Ost-Usambara be-

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 265.

richtete Zimmermann[1]), daß der Garten sich in erfreulicher Weise weiter entwickle und namentlich die vorhandenen 5000 Cinchonapflanzen ausgezeichnet stehen. Da dieselben den besten Sorten angehören, so ist diese Nachricht recht erfreulich. Auch die im Berliner botanischen Garten befindlichen Cinchona-Sämlinge, sehr gute Sorten, welche den von Volkens aus Java mitgebrachten Samen entsprossen sind, stehen gut und sollen, sobald es die Witterung gestattet, nach Amani gesendet werden.

Radix Ipecacuanhae. Die Verhältnisse im Ipecacuanhamarkte haben sich nach Caesar und Loretz[2]) im Laufe dieses Jahres nicht unerheblich verschoben; es ist zunächst festzustellen, daß die Werte der als eigentliche Ipecacuanhasorten in Betracht kommenden Rio- und Carthagena-(Columbia) Wurzeln sich allmählich auszugleichen scheinen. Es ist das nicht allein dadurch herbeigeführt worden, daß man den medizinischen Wert der Carthagena-Ipecacuanha mehr erkannt hat, sondern daß der Rio-Ipecacuanha auch noch einige andere Konkurrenzsorten entstanden sind, welche den Wert derselben herabgedrückt haben. Unter Rio-Ipecacuanha verstand man bislang in der Hauptsache nur die in dem Staat Mato Grosso in Brasilien eingesammelte, über Rio in den Handel gebrachte Droge, welche von Uragoga Ipecacuanha Baill. resp. Cephaëlis Ipecacuanha Wildenow oder Psychotria Ipecacuanha Müller stammt und als solche die offizinelle Droge bildet. Diese Provenienz wurde jahrelang monopolisiert und von den Inhabern zu beliebig hohen und meist sehr willkürlichen Preisen in den Handel gebracht. Ostindische Ipecacuanha stammt von Wurzeln der echten Cephaëlis Ipecacuanha aus Mato Grosso, welche nach Johore, Straits Settlement, verpflanzt worden sind und von dort aus in diesem Jahre schon in beträchtlicheren Mengen an den Londoner Markt gebracht wurden. Als dritte ebenfalls von Cephaëlis Ipecacuanha stammende Rio-Handelssorte kam dann seit Jahresfrist die aus dem Distrikt Minas in Brasilien stammende, angeblich dort kultivierte, über Bahia ausgeführte Ipecacuanha in Betracht. Man hat es also gegenwärtig mit drei echten, von derselben Pflanze abstammenden Rio-Ipecacuanhasorten zu tun, welche in ihrem Äußeren große Übereinstimmung zeigen und nur hinsichtlich des Gehaltes noch Abweichungen erkennen lassen. Bei 36 Analysen von Ipecacuanha verschiedenster Provenienz hatten 6 einen Gehalt von 0,02—0,05 %, 12 einen Gehalt von 0,06—1,10 %, 6 einen Gehalt von 0,11—0,15 %, 6 einen Gehalt von 0,16—0,20 %, 6 einen Gehalt von 0,21—0,32 % Psychotrin. Diese Resultate sind auf gewichtsanalytischem Wege erhalten. Die Titration läßt dabei vollständig im Stich, da ein auch nur einigermaßen genügender Farbenumschlag nicht zu erhalten ist, weil die Flüssigkeiten zu stark gefärbt sind und das Alkaloïd wohl zu schwach basischer Natur ist. Die aus einer

1) Notizbl. d. Berl. bot. Gart. 1903, No. 30; d. Pharm. Ztg. 1903, 373.
2) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1903, Sept.

großen Zahl von Analysen sich ergebenden Durchschnittszahlen sind folgende:

	Gesamt-Alkaloïde nach Keller		Emetingehalt auf Basis der Methode von Paul & Cownley		Cephaëlingehalt auf Basis der Methode von Paul & Cownley		Aschegehalt
	gewogen %	titriert %	gewogen %	titriert %	gewogen %	titriert %	%
Rio, brasilianische, echte, Mato Grosso . . .	2,846	2,733	2,026	1,982	0,842	0,495	3,34
„ brasilianische, Minas (Bahia) . . .	2,297	2,185	1,355	1,363	0,984	0,633	3,21
„ kultivierte Johore .	2,511	2,445	1,539	1,462	0,820	0,622	2,93
Carthagena od. Columbia	2,875	2,749	1,544	1,472	1,389	1,019	6,02

Bezüglich des Gesamt-Alkaloïdgehaltes nimmt die Carthagena-Ipecacuanha die erste, die echte Mato-Grosso-Rio die zweite, Johore die dritte und Bahia die letzte Stelle ein, bezüglich des Emetingehaltes kommt die echte Rio-Mato-Grosso an erster, Carthagena an zweiter, Johore an dritter und Bahia an letzter Stelle. Hinsichtlich des Cephaëlingehaltes stehen sich die echte Rio-Mato-Grosso und Johore ziemlich gleich, Bahia enthält ca. 15 % und Carthagena ca. 50 % mehr als die vorerwähnten Ipecacuanhasorten. Der äußeren Form nach zeigen die Johore- und Bahia-Ipecacuanha mit der Mato-Grosso-Rio große Ähnlichkeit, resp. übertreffen dieselbe durch sorgfältigere Reinigung und stengelfreiere Lieferung der Wurzeln, bezüglich des Gesamt-Alkaloïdgehaltes und speziell des Emetingehaltes stehen sie der letzteren aber durchaus nicht gleich, und werden sie darin von der Carthagena-Ipecacuanha übertroffen, so daß diesen beiden neuen Rio-Sorten dem tatsächlichen Gehalt nach eigentlich kaum die Preise der Carthagena-Ipecacuanha zukommen und es unberechtigt ist, wenn dieselben nur ihrem schönen Äußeren zu Liebe bezüglich des Preises mit der echten Rio-Mato-Grosso auf eine Stufe gestellt werden.

Zur Wertbestimmung der Radix Ipecacuanhae empfiehlt G. Fromme[1]) nachstehendes Verfahren, nach welchem die beiden Alkaloïde Cephaëlin und Emetin getrennt bestimmt werden. 12 g Rad. Ipecac. pulv. (grob oder fein), 120 g Äther, 10 g Liqu. Amm. caust. (10 %ig) werden bei öfters wiederholtem kräftigen Schütteln in einer 200 g-Flasche eine halbe Stunde mazeriert, dann mit 10 bis 12 g Wasser gut durchgeschüttelt und von der klaren, ätherischen Flüssigkeit zweimal 50 g (entspr. je 5 g Pulver) abfiltriert, welche mit A. und B. bezeichnet werden. A. In dieser Flüssigkeit werden Emetin und Cephaëlin zusammen (nach Kellers Methode) durch Ausschütteln derselben erst mit 1 %iger Salzsäure

1) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1908, Sept.

und aus dieser, nach Übersättigung mit Liqu. Amm. caust. mit Äther, Abdestillieren des Äthers, dann Wägen und nach dem Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser durch Titration bestimmt. B. wird behandelt wie A. bis gegen Ende; hier wird der die beiden reinen Alkaloïde enthaltende Äther nicht abdestilliert, sondern wird bis fünfmal oder so oft mit je ca. 10 ccm gesättigter Ätzbarytlösung ausgeschüttelt, bis einige Tropfen der letzten Ausschüttlung nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit Meyerschem Reagens nur noch schwache Trübung gibt. Die ätherische Flüssigkeit, welche nun nur noch reines Emetin enthält, wird in einem gewogenen Erlenmeyer-Kolben filtriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand einige Male mit Äther aufgenommen und dieser weggekocht, dann bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator nachgetrocknet und gewogen. Die erhaltene Menge mit 20 multipliziert gibt den Prozentgehalt an Emetin. Zur Bestimmung durch Titration wird dasselbe in ca. 5 g Alkohol absol. gelöst, mit ca. 30 g Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinlösung versetzt und mit $^1/_{10}$ Normalsäure titriert. Die Anzahl Kubikzentimeter der zur Bindung gebrauchten $^1/_{10}$ Normalsäure, multipliziert mit 20 und mit 0,0248 oder kurz mit 0,496 ergibt ebenfalls den Prozentgehalt an Emetin (das Molekulargewicht desselben = 248). Die Barytausschüttlungen, welche das Cephaëlin enthalten, werden mit Chlorammonium in reichlichem Überschusse (12 g) versetzt, 3—4 mal mit 15—10—10 Äther ausgeschüttelt, bis eine Probe der Barytlösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Meyers Reagens keine Reaktion mehr gibt, die vereinigten und filtrierten ätherischen Ausschüttlungen in einem tarierten Erlenmeyer-Kolben durch Abdestillieren vom Äther befreit, der Rückstand einige Male mit Äther aufgenommen und dieser jedesmal weggekocht, darauf im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und zur titrimetrischen Bestimmung wie bei Emetin oben angegeben behandelt. Die Anzahl der zur Bindung des Cephaëlins (Mol.-Gew. 234 angenommen) mit 20 und dann mit 0,0234 oder kurz mit 0,468 multipliziert gibt den Prozentgehalt an Cephaëlin.

Die getrennte Bestimmung der einzelnen Ipecacuanhaalkaloïde läßt Paterson[1]) auf folgende Weise vornehmen: 12 g gepulverter Wurzel werden mit 10 ccm Ammoniaklösung oder 10 ccm Sodalösung (1 + 3) und 120 ccm einer Mischung aus je 1 T. Chloroform und Amylalkohol und 3 T. Äther eine Stunde lang geschüttelt; dann gibt man 10—15 ccm Wasser zu, damit das Pulver zusammenballt. Man mißt nun 100 ccm der ätherischen Flüssigkeit ab und dampft, wenn mit Ammoniak ausgeschüttelt wurde, zur Vertreibung des letzteren auf die Hälfte ein. Darauf wird mit 15 ccm (oder einem Überschuß) von $^1/_{10}$-Salzsäure ausgeschüttelt, hinterher dreimal mit je 5 ccm Wasser, darauf mit überschüssiger (2 ccm) Normalkalilauge und schließlich nach einander mit 15, 10, 10 und 5 ccm Äther. Nach Trennung der ätherischen und der

1) Pharm. Journ. 1903, No. 1726; d. Pharm. Ztg. 1903, 614.

wässerigen Schicht wäscht man die bisher gewonnenen ätherischen Schichten nach einander mit 10, 5 und 5 ccm $^1/_{20}$-Normalkalilauge und die gesammelten Natronlaugen einmal mit 10 ccm Äther. Darauf werden alle Ätherschichten gemischt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand als Emetin gewogen oder titriert (1 ccm $^1/_{10}$-Säure = 0,0248 g Emetin). Nun mischt man sämtliche wässerigen Flüssigkeiten, säuert mit Salzsäure an, macht mit Ammoniak alkalisch und extrahiert dann nach einander mit 20, 10, 10 und 5 ccm einer Mischung aus 1 T. Äther und 6 T. Cloroform oder so lange, bis kein Alkaloïd mehr in Lösung geht. Man dampft nun zur Trockne ein und wägt oder titriert als Cephaëlin (1 ccm $^1/_{10}$-Säure = 0,0234 g). Das Psychotrin wird aus der Differenz berechnet, sofern eine Gesamtalkaloïdbestimmung vorher gemacht war.

Zur Prüfung der Ipecacuanhawurzel hat E. Weiß[1]) einen Beitrag geliefert, indem er die in den einzelnen Pharmakopöen vorgeschriebenen oder anderweitig empfohlenen Methoden zur Wertbestimmung der Wurzel verglich und folgendes vereinfachte Verfahren ausarbeitete: 6 g der feingepulverten Ipecacuanhawurzel werden mit 60 g reinen Äthers in einem geeigneten Gefäße, am besten in einem Medizinglase von ca. 150 g Inhalt, übergossen und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird der Äther durch ein Filter abgegossen und der Rückstand auf dem Filter wieder in das Gefäß zu dem übrigen Pulver gebracht. Nun werden wieder 60 g Äther zugesetzt, umgeschüttelt und mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt. Das Gemisch wird dann unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen. Hierauf läßt man 10 ccm Wasser zufließen, schüttelt kräftig um, läßt 5 Minuten absetzen und gießt 40 g der klaren Ätherflüssigkeit in ein genau gewogenes Erlenmeyer-Kölbchen. In demselben verdunstet man die ätherische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, läßt erkalten und wägt. Durch Multiplikation des so ermittelten Gewichtes mit 25 erhält man den Prozentgehalt an Alkaloïden. Er soll nicht weniger als 2 % betragen. Hierzu bemerkte Verf. noch: Das Trocknen der gepulverten Wurzel kann außer acht gelassen werden und würde nur dann anzuwenden sein, wenn der Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers ein so großer ist, daß er sich schon äußerlich bemerkbar macht. Denn selbst ein Pulver von dem hohen Feuchtigkeitsgrade von 10 % würde nur um ca. 0,2 % Alkaloïd zu wenig bei der Berechnung ergeben. Der zur Entfernung von Harz, Fett, Extraktivstoffen u. s. w. verwendete reine Äther nimmt die Ipecacuanhaalkaloïde nicht in Lösung auf. Die erhaltene Ätherflüssigkeit gab, eingedampft und dann in Wasser gelöst, mit Alkaloïdreagentien keine Reaktion.

Zu dieser Methode bemerkte G. Frerichs[2]), daß bei derselben nicht erwähnt ist, daß der in der Droge bei der ersten Ausschüttelung mit Äther verbleibende Ätherrest zu verdunsten ist, da ja sonst

---

1) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1903, No. 22; d. Pharm. Ztg. 1903, 474. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 475.

die Menge des zweiten Ätherzusatzes um diesen Betrag vermehrt wird und dann 40 g der Ätherflüssigkeit nicht 4 g, sondern weniger Droge entsprechen. Sodann verbleibt mit dem Reste des ersten Äthers auch eine entsprechende Menge der in der Ipecacuanhawurzel vorhandenen ätherlöslichen Substanzen zurück, deshalb würde bei der gewichtsanalytischen Bestimmung das Resultat zu hoch ausfallen. Bei unverfälschter Radix Ipecacuanhae würde der Fehler kaum ins Gewicht fallen, da dieselbe nur wenig ätherlösliche Substanzen enthält. Bei Verfälschungen mit ätherlöslichen Stoffen nicht basischer Natur, z. B. Colophonium, würden jedoch zu hohe Resultate für den Alkaloïdgehalt gefunden werden. Die Aufnahme der von Weiß vorgeschlagenen Methode in eine Pharmakopöe würde nach Frerichs' Ansicht einen Rückschritt bedeuten und geradezu zu Verfälschungen einladen.

Auf Grund seiner Untersuchung über den *Aschengehalt von Radix Ipecacuanhae* kommt A. G. C. Paterson [1]) zu dem Schlusse, daß der Aschengehalt nur einen geringen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Natur der Ipecacuanha bietet. Ein Gehalt von mehr als 1 % Sand beweist, daß eine beschmutzte oder sonst nicht einwandfreie Wurzel vorliegt. Die mikroskopische Untersuchung des Pulvers reicht zur Unterscheidung von brasilianischer und Carthagena-Wurzel nicht aus; hierzu ist eine chemische Untersuchung erforderlich, die sich namentlich auf die Bestimmung des Mengenverhältnisses zwischen Cephaëlin und Emetin [2]) beziehen muß.

Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanha (Ipecacuanhasäure); von Tokuye Kimura [3]). Zur Herstellung der Ipecacuanhasäure benutzte Verf. nach einigen Abänderungen das Verfahren von Willick. Mercksches Pulver von Radix Ipecacuanhae deemetinisatae wird im Soxhlet mit starkem Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Bleiessig vorsichtig gefällt, bis keine Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser verrührt, durch Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, filtriert, durch Tierkohle gereinigt und getrocknet. Der so dargestellten Ipecacuanhasäure ist manchmal gärbarer Zucker beigemengt. Um diesen zu beseitigen, wird die Säure in Alkohol gelöst, mit Bleiessig gefällt und wie oben weiter behandelt. Die Ipecacuanhasäure ist eine braune, sehr bittere, hygroskopische, sauer reagierende, amorphe Masse. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Isobutylalkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther, gar nicht in Chloroform. Beim Erhitzen bläht sie sich auf und bildet eine in Wasser und in Alkohol unlösliche braune Masse, die sich in Ammoniak und in konzentrierter Schwefelsäure löst. Ipecacuanhasäure riecht eigentümlich. Eisenchlorid gibt eine grüne Alizarintintenfärbung; beim Zusatz von Ammoniak oder gesättigtem Baryt-

1) Pharm. Journ. 1903, März, 387. 2) Vergl. dies. Ber. S. 101.
3) Arch. intern. de Pharm. et de Thérap. 1903, 405.

wasser entsteht eine violette bis tintenschwarze Färbung, aus der sich ein schwarzbraun gefärbter Niederschlag absetzt. Wenn diese verfärbte Flüssigkeit sofort mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird, dann kehrt die grüne Färbung wieder zurück. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, mit ihr kann man die Ipecacuanhasäure sofort im Harn nachweisen. Von der Kaffeegerbsäure und den anderen Gerbsäuren unterscheidet sich die Ipecacuanhasäure hauptsächlich durch folgendes: In Gelatinelösung, Agar-Agar- und Blutlösung erzeugt Ipecacuanhasäure gar keine Fällung. Hautpulver wird von der Ipecacuanhasäure gar nicht beeinflußt. Die mit Eisenchloridlösung erzeugte grüne Färbung der Ipecacuanhasäurelösung wird beim Zusatz von Ammoniak violett bis schwarz verfärbt, während die Färbung der Gerbsäuren sowie der Salicylsäure, die durch Eisenchlorid entstanden ist, dabei sofort entfärbt wird. Die Ipecacuanhasäure ist eine glykosidische Säure; die Analysen ergeben die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ oder ein Multiplum derselben. Die Ipecacuanhasäure und Pulvis Rad. Ipecac. deemet. besitzen keine adstringierenden Eigenschaften und haben auf das Wachstum des Dysenteriebazillus gar keinen Einfluß. Verf. hält es daher nicht für undenkbar, daß der bei Bakteriendysenterie beobachtete Nutzen der Rad. Ipecac. deemet. mehr auf die in der Droge enthaltenen Stärkemehlmassen zu beziehen ist, als auf die Ipecacuanhasäure. Letzterer kann er höchstens den Wert eines Amarum zuschreiben.

Rutaceae.

Beitrag zur Kenntnis der Casimiroa edulis La Llave; von W. Bickern[1]). Ein Muster aus Mexico von einer dort als »Zapote blanco« bezeichneten Pflanze stammender Samen erwies sich bei der botanischen Untersuchung als Samen von Casimiroa edulis, einer Rutacee. Die Samen sind bereits in Mexico mehrfach Untersuchungen unterzogen worden, jedoch mit verschiedenem Erfolge, z. B. fand Sanchez in den Samen ein Alkaloïd und Gerbstoff, während in einer anderen mexicanischen Arbeit ein Glykosid aufgeführt wird, die Anwesenheit eines Alkaloïds und Gerbstoffs jedoch bestritten wird. Verf. fand nun in den Samen sowohl, als auch in anderen Teilen der Pflanze wechselnde Mengen eines Körpers, der sich gegen Alkaloïdreagentien wie ein Alkaloïd verhielt. Bei der weiteren Untersuchung stellte sich jedoch heraus, daß der Körper beim Erhitzen mit 3 %iger Salzsäure Glykose abspaltete und demnach ein Glykoalkaloïd vorlag, dem Verf. den Namen *Casimirin* gab und für das er die empirische Formel $C_{30}H_{32}N_2O_6$ durch die Elementaranalyse fand. Weiterhin isolierte Verf. noch einen stickstofffreien Körper aus dem Samenpulver in Form weißer Nadeln, die bei 207° schmolzen, den Verf. *Casimirol* nannte. Die Elementaranalyse ergab die empirische Formel $C_{27}H_{48}O_2$. Anschließend unterzog Verf. die Stammpflanze einer botanischen Untersuchung.

1) Arch. d. Pharm. 1903, 166.

Salicaceae.

Über Salix-Arten, die auch in der Pharmazie Verwendung finden, berichtete E. M. Holmes [1]). Die verschiedenen Arten der Gattung Salix sind in England bekannt unter den besonderen Namen willows, osiers und sallows. Die Bezeichnung »willows« wurde solchen Arten zuteil, die baumartig in die Höhe wachsen, »osiers« (Bandweiden) sind vornehmlich solche Abarten von Salix viminalis, welche besonders lange Zweige, ohne seitliche Verästelungen, bilden, während man unter »sallows« meistens buschige, strauchartige Weiden versteht. Die erste Art umfaßt Salix alba, S. fragilis und S. triandra; die hauptsächlichsten osiers sind S. viminalis, S. vitellina, S. purpurea, S. acutifolia und S. pentandra. Zur Gewinnung von Salicin wird meistens S. fragilis verwendet, obgleich andere Arten, z. B. S. purpurea, einen bedeutend größeren Gehalt an Salicin aufweisen. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß nachlässig eingesammelte Rinden wenig Salicin enthielten.

David Brown's [2]) Untersuchungen über die *Lokalisation des Salicins* haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Die an der Luft getrocknete Rinde von Salix purpurea zeigt drei wohl unterscheidbare Schichte: Die innerste ist sehr dünn, dunkelgelb gefärbt und sehr bitter; die mittlere Schicht ist dicker, fast weiß und schmeckt ebenfalls sehr bitter; die äußere, dickste Schicht ist dunkelgrau, ebenfalls von sehr bitterem Geschmack. Die ganze Rinde weist einen Gehalt von 5,8 % Salicin auf, der sich auf die drei Rindenschichten wie folgt verteilt: Innere Schicht 11,3 %, mittlere 8 %, äußere 2,5 %. Die innere Schicht ist demnach am reichsten an Salicin. Der Salicingehalt ist beträchtlicher im Frühling (7,38 %) als im Herbst (6,66 %).

Santalaceae.

Über *ostindisches Santelholz* berichtete Barber [3]). Verf. sprach von einer in letzter Zeit in ganz bedeutendem Umfange auftretenden Krankheit, die die Santelholzbäume befallen hat. Sie ist umso bedenklicher, als es noch nicht gelungen ist, den Ursprung dieser Erkrankung zu entdecken und sie erfolgreich zu bekämpfen. Sie besteht darin, daß die Blätter der befallenen Bäume in kurzer Zeit starr und steif werden, zum Teil abfallen und den einzelnen Zweigen ein »bürsten«ähnliches Aussehen verleihen dadurch, daß die alternierenden und opponiert sitzenden Blätter gleich steifen Borsten am Zweige sitzen. Mikroskopische Untersuchung der Blätter ergab ein übermäßiges Vorhandensein von Stärke in den Blättern der erkrankten Bäume, während die der gesunden Bäume nur wenig oder übliche Mengen von Stärke enthalten. Barber führt diese »Stärkevergiftung« auf anormale Funktionen der Wurzeln zurück.

1) Pharm. Journ. 1903, Aug., 145; d. Pharm. Ztg. 1903, 691.
2) Pharm. Journ. 1903, 558. 3) The Chemist and Druggist 1903, 589; d. Pharm. Ztg. 1903, 424.

Weitere diesbezügliche Untersuchungen ergaben, daß auch die Wurzelhaare der erkrankten Bäume teils ganz fehlten, teils erheblich reduziert waren. Die Krankheit charakterisiert sich ferner dadurch, daß sie auf nahe zusammenstehende Santelholzbäume ansteckend einwirkt, während getrennter stehende Bäume verschont blieben. Da die Krankheit schon nach Verlauf weniger Monate zum völligen Absterben der Bäume führen kann, hat die englische Regierung in Mysore und Coorg mit allen Kräften den Kampf gegen diesen neuen Feind der dort blühenden Santelholzpflanzungen aufgenommen. Ferner behandelte Brandis das Gedeihen der Santelholzbäume in bezug auf ihren Standort und führte u. a. die wohl wenigen bekannte Tatsache an, daß die Santelholzbäume eigentlich als parasitäre Pflanzen anzusehen seien, da sie mit Vorliebe ihre Wurzeln denen von Casuarina und Lantana anheften und mit diesen dann weiterwachsen. Schließlich stellte Lushington die interessante Behauptung auf, daß der Ölreichtum des Santelholzes abhängig sei von der Höhe, in welcher die Bäume aufwuchsen. So lieferten Bäume, die in einer Höhe von 900—1200 Fuß gediehen, 0,24, 0,54 und 0,46 % ätherisches Öl, von 2500 Fuß dagegen 1,94 % und schließlich von 3500 Fuß sogar 2,44 % Santelholzöl.

Sapotaceae.

O. Warburg[1]) beschrieb eine in der Region von Gaza in Portugiesisch-Ostafrika vorkommende Sapotacee, welche *Mimusops Henriquesii* Engl. et Warb. benannt wird, und die von diesem Baume stammende *Guttapercha*. Dieselbe hat sich nach den Untersuchungen von G. Fendler als eine brauchbare Guttapercha von mittlerer Qualität erwiesen.

Scrophulariaceae.

Der *Gehalt der Folia Digitalis an Digitoxin* nimmt, wie B. Bischoff[2]) feststellte, bei zweckmäßiger Sammlung, Trocknung und Aufbewahrung nicht ab. Es zeigte sich z. B., daß die über ein Jahr alten Digitalisblätter 8 Monate später noch annähernd denselben Gehalt an Rohdigitoxin hatten.

Caesar und Loretz[3]) behielten die seitherige chemische Prüfungsmethode der *Digitalisblätter* für die chemische Wertbestimmung auch weiterhin bei. Der Gehalt der vorjährigen Blätter ging von Mitte August ab nach einer vorausgegangenen Regenperiode erheblich zurück, erhöhte sich dagegen etwas bei warmer Witterung bis Ende August. Interessant ist auch das Resultat von zwei am 13. September von einjährigen vollentwickelten Pflanzen und noch verspätet blühenden zweijährigen Pflanzen eingesammelten Proben, welche sich mit den früheren Befunden wieder deckten. Die von

1) Tropenpflanzer 1903, 325. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 194.
3) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1903, Sept.

Anfang Juli 1903 ab eingesammelte Digitalis erwies sich von gutem Durchschnittsgehalt.

Bestimmung des Digitoxins in Digitalispräparaten. Nach mehrfachen Versuchen ist Ecalle[1]) zu der Überzeugung gelangt, daß zur Bestimmung der Digitalisbasen das Kellersche Verfahren sich noch immer am besten eignet. Doch empfiehlt es sich, dasselbe mit einigen Modifikationen anzuwenden. *Folia Digitalis* werden (gepulvert oder geschnitten) zu 20 g mit 200 ccm Wasser übergossen, dann mindestens 2 Stunden unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt; ohne Pressung wird die Flüssigkeit abfiltriert und der Rückstand nochmals mit 200 ccm Wasser 1 Stunde lang erhitzt. Die vereinigten Filtrate werden bis zu etwa 150 ccm eingedampft und nach dem Erkalten unter Umschwenken mit 45 ccm Bleiacetatlösung 1 : 10 versetzt oder mit soviel, daß das Filtrat mit Natriumsulfat eine deutliche Bleireaktion gibt. Dann füllt man auf 200 ccm auf. Nach genügendem Durchschütteln filtriert man 100 ccm ab, fügt zur Entfernung des überschüssigen Bleies 10 ccm konzentrierter Natriumsulfatlösung (1 : 1) zu, läßt 48 Stunden stehen und gießt 90 ccm (= $^9/_{22}$ der Gesamtmenge) klar ab. Nun werden 2 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %) und 30 ccm Chloroform zugegeben; das ganze wird mäßig geschüttelt und der Ruhe überlassen und schließlich das Chloroform abfiltriert. Dieses Ausschütteln ist 5mal zu wiederholen. Darauf werden die Chloroformlösungen vereinigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird wieder in 3 ccm Chloroform aufgenommen und in einem tarierten Gefäß mit 10 ccm Äther und 70 ccm Petroläther vorsichtig ausgeschüttelt. Nach 48stündigem Stehen gießt man klar ab, erhitzt die zurückbleibende Flüssigkeit auf dem Wasserbad und zuletzt in heißer Luft, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. *Tinctura Digitalis* muß zur Prüfung nach vorstehender Methode erst auf den zehnten Teil eingedampft werden, also 100 g auf 10 g. Diese löst man in 100 g Wasser und verfährt weiter in bekannter Weise.

Die physiologische Wertbestimmung der Digitalisblätter; von C. Focke[2]). Die großen Kraftunterschiede von Digitalisblättern beruhen zum kleineren Teile auf Standortverschiedenheiten, zum größeren Teile auf dem »Altern« der Blätter, das allein von der Einwirkung der beim Trocknen zurückgebliebenen oder nachher wieder eingedrungenen Feuchtigkeit herrührt. Die Standortsunterschiede können durch geeignetes Mischen verschieden starker Blättersorten ausgeglichen werden, während die Einwirkung der Feuchtigkeit durch ein besonders sorgfältiges Präparieren und Aufbewahren der Blätter zu verhüten ist. Die beim Drogenhändler eintreffenden Blätterposten sind bei künstlicher Wärme (nicht über 100°) möglichst rasch so weit zu trocknen, daß der Wassergehalt unter 1,5 % beträgt. Nach Entfernung der Stiele werden die

1) Journ. de Chim. et Pharm. 1903, XVII, No. 5 u. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 267. 2) Arch. d. Pharm. 1903, 128.

Blätter grob gepulvert. Die verschiedenen Sorten werden von sachverständiger Seite an Fröschen auf ihren Giftwert geprüft und so gemischt, daß jede Mischung einen mittleren Wert besitzt. Das Pulver ist in luftdicht zu verschließenden Gläsern in kleinen Mengen, bis zu 50 g, aufzubewahren.

Näheres über die Wertbestimmung der Digitalisblätter und über das Verhältnis des Giftwertes zum Digitoxingehalt; von C. Focke[1]).

Zur Wertbestimmung der Digitalispräparate. Auf Grund der Ergebnisse einer sehr ausgedehnten Versuchsreihe kam H. F. Moschkowitsch[2]) zu dem Schluß, daß die Methode der Wertbestimmung der Präparate aus Digitalisblättern auf physiologischem Wege durchaus unzuverlässig ist. Die Versuche wurden an Fröschen von verschiedenster Beschaffenheit angestellt und zwar sowohl mit reinem Digitoxin, dem nach heutiger Auffassung wirksamen Prinzip der Digitalisblätter, als auch mit Fluidextrakt und mit Aufguß. Zur Darstellung des Digitoxins empfahl Verf. die Kellersche Methode durch Perkolation mit 70%igem Weingeist. Er bestimmte in den drei verwendeten Sorten Digitalisblätter einen Gehalt von 0,285 — 0,18 — 0,123 % Digitoxin. Die Annahme, daß das Froschherz ein ganz empfindliches Reagens auf die wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter darstelle und man auf diese Weise auch eine quantitative Analyse gewinne, je nach der Schnelligkeit, mit welcher der Herzstillstand bei Anwendung der verschiedenen Präparate eintritt, hat sich also leider nicht bewährt.

Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Folia Digitalis; von H. Ziegenbein[3]).

Über die physiologische Dosierung von Digitalispräparaten; von A. Wolff[4]).

Digitalis grandiflora soll nach neueren, von Bondgest[5]) ausgeführten Untersuchungen auf das Herz genau die gleichen Wirkungen ausüben wie Digitalis purpurea.

Simarubeae.

Cortex et Ramuli Castelae Nicholsoni; von *Castela Nicholsoni* Hooker. Familie der Simarubeae. Heimat: Texas. Vulg. Bez.: Chaparro amargoso, Bisbi, Amargosa. Der »Chaparro amargoso« ist in seinem Heimatlande als Tonikum, Antiperiodikum, Antiseptikum und Adstringens außerordentlich geschätzt und wird dort geradezu als ein Spezifikum bei Diarrhöen und Dysenterie angesehen. Nach Kings American Dispensatory besitzen alle Teile dieses strauchartigen Gewächses einen eigentümlichen und intensiv bitteren Geschmack, indessen werden zu medizinischen Zwecken hauptsächlich die zarteren Zweige, sowie die Rinde benutzt, welche am meisten von den therapeutisch wirksamen Stoffen enthalten,

1) Archiv d. Pharm. 1903, 669. 2) Ebenda 358.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 260. 4) Ebenda 577.
5) Nouv. Remèd. 1903, No. 21.

die bisher noch nicht genauer untersucht zu sein scheinen. Die amerikanischen Ärzte bedienen sich vorzugsweise des Fluidextraktes[1]).

Kosamsamen, welche in China als Heilmittel gegen Ruhr Anwendung finden, untersuchten Frederick B. Power und Frederic H. Lees[2]). Die Stammpflanze der Samen ist *Brucea sumatrana* Roxb. Sie schmecken überaus bitter und enthalten ein Enzym, 1,8 % Gerbsäure, 20 % fettes Öl, außerdem zwei Bitterstoffe, aber kein Quassiin, wie Heckel und Schlagdenhauffen[3]) behaupten.

Aus den Samen von *Simaba Cedron*, Familie der Simarubeae, Heimat: Neu-Granada, Vulg. Bez.: Cedronsamen, hat S. H. Hodgson[4]) eine alkoholische Tinktur von nicht genau angegebener Stärke bereitet, welche ihm bei der Behandlung des gelben Fiebers die besten Dienste leistete. Das Präparat wurde subkutan dreimal des Tages in Dosen von je 1 ccm injiziert.

Smiliaceae.

Die wirksamen Bestandteile der Convallaria majalis, Convallamarin und Convallarin, haben Pouchet und Chevallier[5]) auf ihre spezifische Wirkung von neuem geprüft und dabei festgestellt, daß das Convallamarin ein ausgesprochenes Herztonikum ist. Convallarin wirkt dagegen nur als starkes Abführmittel und daneben reizend auf die Nieren. Beide jedoch bewirken schließlich Herzstillstand, das erstere in Systole, das letztere in Diastole.

Solanaceae.

Verfälschung von Folia Belladonnae mit Blättern von Phytolacca decandra. Nach einer Mitteilung von Augustin[6]) wurden in einer Probe bosnischer Belladonnablätter etwa 50 % Blätter, Blütenstücke und Zweigspitzen von Phytolacca decandra vorgefunden. Die Phytolaccablätter sind den Belladonnablättern sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, daß sie stachelspitzig sind, ihre Oberfläche ganz unbehaart ist und die obere Seite glänzender ist als die der Belladonnablätter.

Auf *minderwertige Belladonna-Wurzel* machte H. C. T. Gardner[7]) aufmerksam. Neben der in der englischen Pharmakopöe offizinellen, im Herbst gesammelten, 3—4 Jahre alten Wurzel sollen sich derselben beigemischt auch jüngere oder ältere, beide einen geringen Alkaloïdgehalt besitzende Wurzeln im Handel vorfinden. Die mikroskopischen Querschnitte lassen erkennen, daß die jüngere Wurzel radial angeordnete Xylem-Gruppen von cha-

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1902. 2) Pharm. Journ. 1903, 183. 3) Dies. Ber. 1901, 130. 4) E. Merck, Bericht über das Jahr 1902. 5) Nouv. Remèd. 1903, No. 14; d. Pharm. Ztg. 1903, 842.
6) Pharm. Post 1903, 377; d. Pharm. Centralh. 1903, 747; vergl. dies. Ber. 1902, 130. 7) The Chem. and Drugg. 1903, 89; d. Pharm. Ztg. 1903, 141.

rakteristischer Form in der sekundären Rinde und am Cambium besitzt; die Zellen des Korklagers sind quer gestreckt und schließen sich an weitere Zellen, parenchymatischer Natur, an. Auch der große Zwischenraum zwischen den Gefäßbündeln und die Dicke der Zellwände derselben lassen leicht das Alter der Wurzel erkennen. In der offizinellen Wurzel sind die Gefäßbündel größer und breiter als in der jungen Wurzel und die Zellwandungen sind schon mehr verholzt. Die alte Wurzel dagegen besitzt einen oder mehrere ringförmige Streifen von Holzzellen von der charakteristischen gelben Färbung, die auch für das unbewaffnete Auge erkennbar sind. Das Vorherrschen dieses Gewebes und die geringe Anzahl von parenchymatischen Zellen im Zentrum der Wurzel sind charakteristisch. Aber auch ohne Hilfe des Mikroskopes lassen sich schon deutliche Unterschiede erkennen. Es besitzt nämlich die junge Wurzel einen sehr geringen Durchmesser und es fehlt ihr auf der mit einem scharfen Messer hergestellten Querschnittfläche das weißliche Aussehen, sowie die stärkemehlhaltige Oberfläche. Ein dunkler Cambiumring ist vorhanden, aber die zentralen Partien sind braun, die Farbe variierend von einem lichten zu dunklem Braun, kaum verschieden von der Farbe des Cambiums. Die alte Wurzel dagegen ist weißlich und gegen die Peripherie der zentralen Partien durchbrochen von einem oder zwei gelben Bändern, die aus stark verholzten Zellen bestehen.

Stärkekörner in den Samen von Fructus Capsici wies in größerer Menge J. C. Stead [1]) nach. Während bisher allgemein die Ansicht verbreitet war, daß die Samen von Fructus Capsici keine Stärke enthielten, konnte der Autor nach dem Ausziehen der Samen vermittels Alkohols in sämtlichen untersuchten Proben solche nachweisen. Er erklärt diese Erscheinung damit, daß in den nicht mit Alkohol behandelten Capsicumsamen die Stärkekörner durch Öl und Harz so eingehüllt werden, daß sie der Reaktion mit Jod entzogen werden.

Quantitative Bestimmungen von Atropin, Blausäure und Schwefelwasserstoff im Rauche von Strammonium-Zigaretten; von R. Hirn [2]). In einer Arbeit über Rauchversuche mit einigen Asthmamitteln war es Netolitzky und Verf. [3]) gelungen, den Nachweis von Atropin, Cyan und Schwefelwasserstoff im Rauche von Strammonium-Zigaretten zu erbringen. Zur quantitativen Bestimmung dieser Stoffe wurden käufliche Zigarettenhülsen mit grob zerkleinerten, lufttrocknen Strammoniumblättern, welche 0,14 % Alkaloïd enthielten, so voll gestopft, daß das Gewicht des Inhalts durchschnittlich 0,75 g betrug. Der Apparat, welcher zur Verbrennung benutzt wurde, blieb derselbe, wie er bei dem qualitativen Nachweis benutzt wurde. Zur Bestimmung des Atropins wurde der Rauch durch mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gezogen.

---

1) The Chem. and Drugg. 1903, 1000; d. Pharm. Ztg. 1903, 636.
2) Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1903, 1454.
3) Wien. klin. Wochenschr. 1903, No. 20.

Die saure Flüssigkeit wurde zur Entfärbung mit Äther ausgeschüttelt, jedoch nur wenige Male, da Spuren von Atropin auch aus der sauren Lösung in den Äther übergehen. Die Flüssigkeit wurde mit Kaliumkarbonat alkalisch gemacht und dann mit Äther ausgeschüttelt. Das Alkaloïd wurde dann in üblicher Weise gereinigt, es gelang jedoch nicht, dasselbe vollends zu reinigen, deshalb fielen die Resultate zu hoch aus. Es wurde versucht auf physiologischem Wege den Gehalt an Atropin festzustellen, und diese Methode ergab, daß der Rauch von 100 g Stechapfelblättern 0,0046 bis 0,0069 g Atropin enthalten, während der größte Teil der in den Blättern enthaltenen Atropinmenge beim Rauchen zerstört wird. Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs wurde der Rauch durch 10 %ige Kalilauge geleitet. Der Cyanwasserstoff wurde dann als Berlinerblau bestimmt. Der Gehalt schwankte auf 100 g Strammoniumblätter umgerechnet zwischen 0,0208 und 0,0474 g. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde die von Lunge bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Gaswasser angegebene Methode angewendet. Der Schwefelwasserstoff wird hierbei durch eine Lösung von Chlorammon und Zinksulfat absorbiert. Das gebildete Zinksulfid wird gesammelt und gut mit einer heißen Mischung von Alkohol, Äther und Chloroform bis zum vollständig farblosen Abtropfen gewaschen. Der Niederschlag wird dann mit Bromsalzsäure behandelt und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Gefunden wurden auf 100 g Strammoniumblätter berechnet 0,01619 g bis 0,02305 g Schwefelwasserstoff.

Daturaöl, das fette Öl aus den Samen von Datura Strammonium, untersuchte D. Holde [1]). Durch Benzolextraktion erhielt er aus den lufttrockenen Samen 16,7 % Öl. Dasselbe war grünlich- bis bräunlichgelb, roch eigenartig und hatte bei 15° 0,917 % spez. Gew. Kurze Zeit auf 0° abgekühlt, begann es zu gelatinieren, bei —5° war es von der Konsistenz einer dünnen Salbe, nicht fließend, bei —15° ziemlich zähe. Die Jodzahl betrug 113, die Verseifungszahl 186. Aus den festen Säuren des Öles wurde außer der schon bekannten Daturasäure $C_{17}H_{34}O_2$ vom Schmp. 55° noch eine Säure vom Mol.-Gew. 261 und dem Schmp. 60—62°, sowie eine Säure vom Schmp. 53—54° und über 286 liegendem, aber noch nicht konstant erhaltenem Molekulargewichte abgeschieden. Verf. hatte früher einen Gehalt an Atropin im Daturaöl nicht erkennen können. Versuche von Salkowski ergaben jedoch, daß unzweifelhaft Atropin vorhanden ist, allerdings nur in so geringer Menge, daß es nur physiologisch nachzuweisen war. Eine erneute chemische Untersuchung von Holde [2]) hatte wiederum ein negatives Ergebnis. Verf. wird demnächst weiter berichten.

Über Daturavergiftungen in den malayischen Staaten Indiens; von John D. Gmulette [3]). In Indien werden namentlich die

1) Chem. Ztg. 1902. Rep. 313. 2) Mitteil. Kgl. techn. Vers.-Anst. 1903. 59. 3) Brit. med. Journ, Mai 1903; durch Münch. med. Wchschr. 1903, 1270.

Samenkörner der verschiedenen Daturaarten nicht selten zu Vergiftungen gebraucht, indem man sie unter die Nahrung oder in den Tee mischt. Bei innerlicher Verabreichung der Samen tritt oft schon nach 15 Minuten völlige Bewußtlosigkeit auf, die oft zwei Tage anhält. Professionelle Diebe benutzen dies zur Betäubung ihrer Opfer. Oft benutzen die Malayen auch die Blätter von Datura Strammonium zu Umschlägen bei Verbrennungen etc., und auch durch diese Verwendungsart sind schwere Vergiftungen vorgekommen. Die Behandlung innerlicher Vergiftungen besteht in Magenspülung, wozu am besten 2%ige Lösungen von Kaliumpermanganat genommen werden. Auch Tannin kann man versuchen. Gleichzeitig sorge man für gründliche Öffnung des Leibes und Diurese.

Über Hyoscyamus muticus als eine Quelle für Hyoscyamin machten F. Ransom und H. J. Henderson [1]) Mitteilungen. Die getrocknete Droge kommt in drei Formen in den Handel: 1. Als Stengel, von denen der größte Teil der Blätter entfernt ist; 2. als gepreßte Kuchen, die zumeist aus Blättern bestehen und nur wenig Blattstiele und Samenkapseln enthalten; 3. als unreife Samenkapseln, die zuweilen einige Samen enthalten. In den getrockneten Stengeln fanden die Verfasser 0,498 %, in den Blattkuchen 0,9 %, in den Samenkapseln 0,585 % Alkaloïd. Die Droge ist in allen drei Formen leicht erhältlich; auf den Londoner Markt kam bisher nur die Stengelform.

Mehr oder minder entnikotinisierte Tabakserzeugnisse. Zum Präparieren des Rohtabaks werden molybdänsaure Salze, besonders molybdänsaures Ammonium, in Lösung oder in Form von Pulver benutzt. Neben der Entnikotinisierung erreicht man hierdurch, daß das Tabaksdeckblatt beim Rauchen nicht platzt oder abblättert. D. R. P. 137811. W. Imhoff, Cassel.

Sterculiaceae.

Die Togo-Kolanüsse; von O. Warburg [2]). Merkwürdigerweise sind die in Togo kultivierten Kolanüsse botanisch noch kaum bekannt, und auch über die Aschanti-Kolanuß sind wir nur dürftig unterrichtet. K. Schumann [3]) ist der Ansicht, daß die Aschanti-Kola dieselbe sei wie die von Sierra Leone, und daß beide zu der von ihm beschriebenen Art Kola vera gehören, doch kann Verf. sich dem nicht ohne weiteres anschließen. Nach den im Berliner Herbar liegenden Exemplaren zeigen nämlich die männlichen Blüten des in Sierra Leone von Afzelius und des von Cummins in Aschanti gesammelten Exemplares nicht unwesentliche Unterschiede. Einerseits ist die Blütenhülle bei der Aschanti-Kola innen etwas behaart, bei der Sierra Leone-Kola kahl, andererseits ist das Androeceum bei der Aschanti-Kolanuß schwach gelappt, während es bei der Sierra Leone-Kolanuß eine ungelappte Masse darstellt,

1) Pharm. Journ. 1903, 71. 159.
2) Tropenpflanzer 1902, 626.
3) Dies. Ber. 1900, 121.

auch sind die Blüten der Sierra Leone-Kola etwas kleiner. Ob auch die weiblichen Blüten Unterschiede zeigen, außer der Verschiedenheit der Behaarung der Innenseite der Blütenhülle, vermag Verf. nicht bestimmt anzugeben. Was die Griffel anbetrifft, so sind jedenfalls bei beiden die Narben stumpf; ebenso haben die Samen bei beiden nur zwei Keimblätter. Auch die Blätter sind insofern etwas verschieden, als die der Aschanti-Kolanuß breiter und plötzlicher zugespitzt sind, sodaß die Spitze schärfer abgesetzt erscheint. Da der Name Cola vera am besten der Sierra Leone-Kola verbleibt, so schlägt Verf. vor, die Aschanti-Kola wegen des etwas gelappten Androeceums mit dem Namen *Cola sublobata* zu bezeichnen, indem er freilich anheimstellt, Cola sublobata ev. nur als eine Varietät von Cola vera anzusehen. Daß die auf den Regierungsstationen angepflanzten Bäume zu Cola sublobata gehören, geht aus der Herkunft aus Aschanti-Samen deutlich hervor. Ebenso ist nach Exemplaren der Tapa-Kolanuß im Königl. Herbar zu Berlin sicher, daß auch diese Bäume zu Cola sublobata gehören. Man sollte nun glauben, daß auch die Kpandu-Kola derselben Art angehört, aber nach kürzlich eingegangenem Material scheint das nicht der Fall zu sein. Über die Herkunft des Materials machte Bernegau die Mitteilung, daß diese Kola im Unterbezirk von Misahöhe, im Bezirk Kpandu, von Hahndorf gesammelt, ihm von Gruner zugewiesen wurde. Sie waren in Geschmack und äußerer Form den von Bernegau beschriebenen roten liberischen Kolanüssen ähnlich. Sicher ist demnach, daß das zu beschreibende Material zu einer gute Nüsse liefernden Art gehört, und daß die Kolanüsse dieser Art aus nur zwei großen Samenlappen bestehen. Das Charakteristische ist aber die männliche Blüte, die sowohl von der männlichen Blüte der Cola vera, als auch von der männlichen Blüte der Cola acuminata ganz außerordentlich abweicht. Das Androeceum ist eine dünn gestielte und sternförmig gespaltene Scheibe, weshalb Verf. vorschlägt, dieser Art den Namen *Cola astrophora,* die sterntragende Kola, zu geben. Die relativ kleinen Antheren sitzen den etwa 10 Strahlen der Scheibe paarweise auf, und zwar so, daß die Glieder jedes Paares deutlich von einander getrennt sind, und von oben die Antheren nicht oder kaum bemerkbar sind. Stiel und Sternscheibe des Androeceums sind sehr fein aber deutlich behaart. Diese eigentümliche sternförmige Zerlegung des Androeceums ist bisher bei der Gattung Cola noch nicht beobachtet worden, bei Cola sublobata ist das Androeceum nur etwas gelappt und auch ein Stiel kaum ausgebildet. Die Blütenhülle ist tiefer geteilt als bei Cola vera und sublobata, die Zipfel sind schmäler als bei beiden und im Gegensatz zu Cola sublobata innen unbehaart. Die Blätter zeichnen sich durch starke und wenige Nerven aus; sie scheinen etwas schmäler zu sein als die von Cola vera, doch läßt sich dies nach den wenigen vorliegenden Blättern nicht allgemein behaupten; jedenfalls sind sie schmäler als die von Cola sublobata, und die Spitze ist weniger scharf abgesetzt. Es sind also von Togo bisher drei Arten brauch-

barer Kolanüsse bekannt: 1. Die Tapa-Kolanuß, die mit der Aschanti-Kolanuß identisch ist, welch letztere auch auf den Regierungsstationen kultiviert wird, leicht kenntlich durch relativ breite Blätter und breite, innen etwas behaarte Blütenzipfel sowie durch das kaum gestielte, schwach gelappte Androeceum, 2. die Kpandu-Kolanuß, mit schmaleren Blättern, schmalen, innen kahlen Blütenhüllzipfeln sowie dünn gestieltem, sternförmigem Androeceum, 3. die Avatime-Kolanuß, von den Eingeborenen gora urua oder hanurua genannt, eine botanisch noch unbekannte, zwar minderwertige aber immerhin noch brauchbare Kolanuß.

Styraceae.

Über Untersuchungen von Styrax liquidus; von C. Ahrens[1]). Verf. berichtete über Untersuchungen von Styrax, die er in Gemeinschaft mit P. Hett ausgeführt hat. Es handelte sich um den Nachweis einer Verfälschung mit Harz, die seiner Zeit in beträchtlichem Umfange im Orient ausgeführt wurde. Es wurde mit Vorteil das zuerst von Hager angegebene Verfahren angewandt, indem der in Petroläther lösliche Teil des Styrax isoliert wurde. Alsdann wurden Säure-, Verseifungszahl des Petrolätherextraktes bestimmt. Die verfälschten Styraxsorten ergaben ein Petrolätherextrakt von 55,1—63,7 % (auf die Originaldroge bezogen), dessen Säurezahl zwischen 116,3 und 120,9 und dessen Verseifungszahl (kalt) zwischen 171,6 und 177,6 schwankt. Zum Vergleich herangezogene Muster von reinem Styrax, teils neuerer, teils älterer Importe, der von verschiedenen ersten Firmen bezogen war, ergaben ein Petrolätherextrakt von 37,6 und 47,6 % mit Säurezahl 36,6—62,9 und Verseifungszahl (kalt) von 194,6—198,4. Ahrens ist der Meinung, daß sich Harzverfälschungen auf diesem Wege sicherer feststellen lassen werden, als wenn man, wie bisher vorgeschlagen, die Konstanten der Originaldroge bestimmt.

Taxaceae.

Über die Bestäubungstropfen der Gymnospermen; von K. Fujii[2]). Zur Zeit der Vollblüte wird auf dem Ovulum der Koniferen — Verf. untersuchte besonders *Taxus baccata* — ein wasserheller Tropfen ausgeschieden, der als Pollenfänger dient. Durch allmähliche Verdunstung zieht er die Pollenkörner in die Mikropyle hinein. Verf. hat sich mit der chemischen Beschaffenheit dieses Trapfens eingehend beschäftigt und ist dabei zu Resultaten gekommen, die von der bisher darüber herrschenden Anschauung wesentlich abweichen. Nach seiner Angabe erweist sich die Flüssigkeit als stark reduzierend. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist Glukose darin enthalten. Weiter ist Calcium in irgend einer Verbindung vorhanden, vielleicht als Pflanzengummi oder auch als Calciumformiat, sowie

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 384.
2) Ber. d. D. botan. Ges. 1903, H. 4; d. Biochemisches Centralbl. 1903.

eine Phosphormolybdänsäure in der Kälte reduzierende Substanz, und vielleicht auch Äpfelsäure. Wahrscheinlicherweise handelt es sich bei dem Tropfen eher um eine Art Gummi, als um einen Pflanzenschleim.

Ulmaceae.

Physiologische und therapeutische Wirkung von Cecropia obtusa; von A. Gilbert und P. Carnot[1]). Die Verff. benutzten zu ihren Versuchen das alkoholische Extrakt der Cecropia obtusa aus der Familie der Ulmaceen. Die Giftigkeit des Extraktes ist eine sehr geringe, man kann es daher in ziemlich großen Dosen geben. Die wirksamen Stoffe erhöhen in ganz bedeutender Weise die Herzmuskelkontraktion, die Wirkung hält ziemlich lange an. Das alkoholische Extrakt besitzt außerdem ausgesprochen diuretische Eigenschaften, es scheint demnach ein sehr gutes Herztonikum zu sein.

Umbelliferae.

Über eine *Verfälschung von Asa foetida mit Kalkspat* berichtete Edmund Weiß[2]). Erkundigungen nach der Herkunft dieser Asa foetida ergaben, daß sie aus Afganistan stammte und über den persischen Golf nach Hamburg gelangt war.

Vergleichende Untersuchungen der dem Conium maculatum ähnlichen Umbelliferen; von Georg Modrakowski[3]). Als dem Conium maculatum ähnliche Doldengewächse, die zu Verwechselungen Anlaß geben, werden meist 6 Pflanzen angeführt: *Chaerophyllum hirsutum, Chaerophyllum bulbosum, Chaerophyllum temulum, Anthriscus silvestris, Cicuta virosa* und *Aethusa Cynapium*. Verf. hat vergleichende Untersuchungen über diese Pflanzen angestellt, aus denen folgendes entnommen sei. Die drei Chaerophyllum-Arten und Anthriscus silvestris sind ohne weiteres auf Grund der Behaarung kenntlich. Cicuta virosa besitzt einen bis hoch hinauf hohlen, ganz runden Stengel. Ebenso sind die Blattachsen bis in die Fiederblättchenstiele hinein hohl. Die Fiederblättchen selbst sind makroskopisch genügend charakteristisch; nur bei Aethusa Cynapium ist es notwendig, auf feinere Unterschiede einzugehen. Solche sind die an den Blattachsen und Blättern befindlichen trichomatösen Ausstülpungen und die sehr charakteristischen Döldchenstiele. Letztere sind durch einen tiefen, dorsalen Einschnitt ausgezeichnet, der von zwei sich stark hervorhebenden Rippen begrenzt wird. Diese tragen mächtige Kollenchymbeläge, über denen die Epidermiszellen sehr schöne trichomatöse Ausstülpungen tragen. Ferner gaben die sich ausgedehnt auf die Unterseite festsetzenden Palissadenzellen, die in den Endteilen der Fiederblättchen und im Involucellum eine geschlossene Schicht auch unterseits bilden, wert-

1) Münch. med. Wchschr. 1903, 1190. 2) Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1903, 1349. 3) Ebenda 1215.

volle Anhaltspunkte; ebenso die Tatsache, daß im Grunde des Ausschnitts der Blattachsen ein Sekretgang liegt, der bei Conium maculatum nicht vorkommt. Die Unterschiede in den Früchten sind so eklatant, daß hier darauf nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Oenanthe crocata wurde von E. M. Holmes[1]) ausführlich beschrieben und in ihren einzelnen Organen durch Abbildungen veranschaulicht.

· *Resina Thapsiae.* Die Prüfung eines Musters französischer Herkunft ergab folgende Werte: 8,30 % Verlust bei 100° C., 0,42 % Asche, 38,10 % in Petroläther löslicher Anteil, 189 V.-Z. h. des in Petroläther löslichen Anteils, 61,90 % in Alkohol löslicher Anteil, 430 V.-Z. h. des in Alkohol löslichen Anteils, 319,60 Gesamt-Verseifungszahl[2]).

Urticaceae.

Ein Gehalt des Hopfens an Senföl bildenden Glykosiden ist nach Untersuchungen Neumanns[3]) unwahrscheinlich, da sämtliche bisher untersuchte Hopfenarten kein Senföl enthielten, wenn auch alle indirekten Bestimmungsmethoden die Gegenwart bedeutender Mengen von Senföl angaben. Der in manchem Hopfen auftretende, als schwerer Aromafehler zu betrachtende Knoblauch- oder Zwiebelgeruch muß demnach auf andere Bestandteile zurückgeführt werden.

Xanthoxylaceae.

Das Holz von Xanthoxylon scandens, einer Pflanze, welche auf Java als Fischgift benutzt und dort »Arenybérégédég« genannt wird, wurde von A. van der Haar[4]) chemisch untersucht. Es enthält ein Alkaloïd, dessen Chlorhydrat krystallisiert, mehrere Säuren, einen Alkohol der Fettreihe vom Schmelzpunkt 60°, welcher ein bei 40° schmelzendes Acetat liefert.

Zingiberaceae.

Sandes[5]) berichtete über den *Anbau und die Präparierung des Ingwers.* Der Boden hat einen wesentlichen Einfluß auf die Güte des Rhizoms, namentlich muß für geeignete Bewässerung und Durchlüftung desselben gesorgt werden. Bei der Ernte werden alle Bodenbestandteile zugleich mit den anhaftenden Wurzeln sorgfältig von den Rhizomen entfernt. Die Rhizome werden dann in Wasser gebracht und geschält. Das Schälen muß mit großer Sorgfalt geschehen, es darf nur die Epidermis entfernt werden, da die unmittelbar darunter liegenden Zellen am ölreichsten sind. Man benutzt zum Schälen ein Messer, erfahrene Leute schälen nur mit den Fingern. Nach dem Schälen werden die Rhizome so lange

---

1) Pharm. Journ. 1902, 385. 2) Helfenb. Annal. 1902.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 226. 4) Pharm. Weekbl. 1903, 153.
5) Journ. d. Agricult. trop. 1903, 204.

mit Wasser gewaschen, bis sie eine gute Farbe zeigen. Die des Tages über geschälten Rhizome bleiben während der folgenden Nacht im Wasser liegen. Viele Pflanzer setzen dem Wasser Kalkmilch zu, um einen besonders weißen Ingwer zu erhalten, doch soll der mit Kalk behandelte Ingwer leichter schimmelig werden als solcher, der mit Wasser allein gewaschen wurde. An Stelle von Kalk wird auch Zitronensäure oder Essig angewandt. Man verfährt auch in der Weise, daß man die ungeschälten Rhizome in siedendes Wasser eintaucht; dieses Verfahren wird indessen nicht in Jamaika angewandt, obgleich das Schälen dann leichter von statten geht, da die Güte der Ware leidet. Bei längerem Einweichen in heißes Wasser werden die Rhizome dunkelfarbig. Ist der Ingwer nach dem Trocknen nicht vollkommen weiß, so wird er künstlich durch Behandeln mit Kalk, schwefliger Säure oder Chlorkalk gebleicht. Das Trocknen geschieht unter sorgfältigem Wenden an der Sonne; gewöhnlich sind hierzu 6—8 Tage erforderlich, die Rhizome geben dabei etwa 70 % Feuchtigkeit ab. In gutem Ingwer sind noch 7—12 % Wasser enthalten, schlecht getrocknete Ware enthält bis 25 %. Es kann infolge der Witterungsverhältnisse vorkommen, daß das Trocknen an der Sonne nicht möglich ist, dann verdirbt die ganze Ernte infolge von Schimmelbildung. Versuche, die ungeschälten Rhizome zu trocknen, haben immer eine dunkele, wertlose Ware geliefert. Auch das Trocknen in Exsikkatoren hat zu keinen günstigen Ergebnissen geführt. In China wird der frische Ingwer geraspelt, dann getrocknet und in Pulverform als Gewürz verwendet.

Über Kardamomen von Kolombo, des Rhizoms von Zingiber Mioga und Galanga major; von C. Hartwich und J. Swanlund [1]). Die pharmakognostische Sammlung des Polytechnikums in Zürich hatte durch Herm. Geiger ein Muster aus Kolombo stammender Kardamomenfrüchte erhalten, die von den gewöhnlichen abweichen. Die Früchte sind 1,3—2 cm lang, durchschnittlich 1 cm dick, im Umriß mehr oder weniger gestreckt eiförmig, im Querschnitt gerundet dreikantig, zuweilen mit wenig eingebogenen Seiten. Sie sind fast weiß, glänzend und glatt. Eine ganz flache Längsstreifung ist nur mit der Lupe zu sehen. Die Früchte wiegen bis 0,3 g; die Dicke der Fruchtwand beträgt bis 1,25 mm. Die Samen sind vielleicht etwas größer als in der offizinellen Frucht, sonst haben sie nichts Auffälliges. Ihr Geschmack ist milde, nicht kampferartig, schwach an den von Sandelholz erinnernd, die Anzahl der Sekretzellen in der Fruchtwand ist relativ gering, die Verdickung der die Gefäßbündel umgebenden Fasern stark. In der Samenschale sind die das ätherische Öl enthaltenden Zellen höher und größer als bei offizinellen Kardamomen. Ob diese Früchte von einer anderen Pflanze wie Elettaria Cardamomum abstammen, oder ob wir sie nur als besondere Sorte anzusehen haben, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Ein Muster des Rhizoms von *Zingiber Mioga*

---

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 1903, 141.

(Thunb.) Roscoe verdankt die Sammlung Schröter, der es in Canton frisch kaufte. Die Pflanze wird in China und Japan kultiviert; das Rhizom wird gegessen, in China neben den Blättern auch als Wurmmittel gebraucht. Das Rhizom ist viel größer und kräftiger als das von Zingiber officinale. Die Stücke messen bis 20 cm Länge und wiegen, aus Alkohol genommen, bis 375 g. Die einzelnen Glieder sind wie bei der offizinellen Art seitlich zusammengedrückt und messen im Querschnitt bis zu 5:4 cm. Während bei Zingiber officinale die Verzweigung des Rhizoms so gut wie ausschließlich auf der Unterseite stattfindet, beteiligt sich hier auch die Oberseite. Es zeigt ringsum manschettartig die Niederblätter, ähnlich wie Galanga. Während das Rhizom von Zingiber officinale ein rein sichelartig entwickeltes Sympodium ist, haben wir bei Zingiber Mioga eine Hinneigung zu dichasialer Verzweigung. Die Farbe ist ein helles Gelbbraun. Der Geschmack ist ziemlich scharf, aber doch erheblich milder als bei Zingiber officinale, der Geruch ist dem der letzteren Droge ähnlich, erinnert aber zugleich auffallend an Bergamottöl. Unter der Epidermis liegt zunächst ein dünnes, parenchymatisches Hypoderm, darunter ein aus 6—7 Reihen bestehender Kork, dessen Zellen dünnwandig sind. Die Rinde ist dicker als bei Zingiber officinale. Die Stärkekörner von Zingiber Mioga zeigen eine ausgesprochene Dehnung in die Breite; das Verhältnis beträgt z. B. 8 Länge:10 Breite. Der Nabel liegt in der vorgezogenen Spitze einer Breitseite. Im übrigen sind die Körnchen flach; gemessen wurde 8:27 μ in der Richtung der größten Länge. *Rhizoma Galangae majoris* stammt von Alpinia Galanga Willd. Die Sekretzellen sind hier bedeutend spärlicher vorhanden als in der offizinellen Droge. Die Bastfaserbeläge um die Gefäßbündel sind relativ schwach entwickelt, auch in der Regel auf den Gefäßteil beschränkt; die einzelnen Fasern sind dünnwandiger als bei der offizinellen Droge. Die Stärkekörner haben zwar dieselbe keulenförmige Gestalt wie die von Alpinia officinarum mit Nabel am dicken Ende, sind aber erheblich schlanker. Während bei der offizinellen Ware das Verhältnis von Länge zu Dicke höchstens 3:1 ist, ist es hier ganz allgemein 4:1.

Zypophyllaceae.

Beiträge zur Kenntnis der Guajakpräparate betitelt sich eine Arbeit von W. Frieboes[1]), deren Ergebnisse sich kurz dahin zusammenfassen lassen: In der Rinde und dem Holze von Guajac. offic. finden sich je zwei identische Saponine, von denen das eine eine Saponinsäure, das andere ein neutrales Saponin ist. In den Blättern findet sich ebenfalls Saponin, und zwar auch eine Saponinsäure und ein neutrales Saponin, die aber von den Saponinen des Holzes und der Rinde verschieden sind. Da das Saponin aus den Zweigen, an denen die Blätter sitzen, wieder mit dem der Rinde und des Holzes identisch ist, so ist damit bewiesen, daß das Sa-

1) D. Pharm. Ztg. 1903, 626.

ponin der Blätter eine Vorstufe des im Stamme abgelagerten Saponins ist, und daß das Saponin in den Blättern gebildet wird. Die Wurzel enthält in Rinde, Splint und Kernholz Saponin, und zwar wohl dasselbe, wie Holz und Rinde des Stammes. Wurzelrinde und Stammrinde enthalten keine Harzbestandteile. Guajakharzsäure und Guajakonsäure haben keinerlei toxische Wirkungen. Die Guajaksaponinsäure (der Rinde) wirkt auf Blutkörperchen sehr schwach lösend (1:10); intravenös und subkutan injiziert, sowie bei Applikation per os wirkt sie nicht toxisch, auf Fische dagegen noch in einer 0,05 %igen Lösung betäubend. Das neutrale Guajaksaponin (der Rinde) wirkt auf Blutkörperchen nicht lösend, intravenös oder subkutan injiziert sowie bei Applikation per os nicht toxisch. Die Blattsaponinsäure wirkt schwach hämolytisch, bei Subkutaninjektion (Frosch) nicht toxisch. Das Holz von *Bulnesia Sarmienti Lor.* enthält ebenfalls Saponin. Das *Guajakholzöl* (aus Buln. Sarm.) wirkt subkutan injiziert bei Fröschen zentral lähmend, bei Warmblütern (Kaninchen) nicht toxisch. Das *Guajol* (aus dem Guajakholzöl) wirkt subkutan als Emulsion injiziert bei Fröschen kaum oder gar nicht, bei Warmblütern (Kaninchen) gar nicht toxisch, ebensowenig bei Applikation per os (Kaninchen). Die Guajakpräparate, die in den letzten Dezennien als Arzneimittel etwas in den Hintergrund getreten sind, sind jedenfalls therapeutisch zu verwerten, und zwar alle Teile von Guajacum officinale L. und auch das Holz von Bulnesia Sarmienti Lor. Die Holztränke wirken diuretisch und, verbunden mit der Inunktionskur angewendet, vielleicht heilend auf die Syphilis ein. Die Ungiftigkeit der Guajaksaponine ermöglicht es auch, dieselbe in der Technik zu verwenden.

Guajacin, nach Schmitt aus Guajakholz dargestellt, ist ein bräunliches, in Alkohol lösliches Pulver, welches durch oxydierende, bezw. katalysierende Substanzen blau gefärbt wird und zur Zeit das beste Reagens auf Oxydasen sein soll. Zur Ausführung der Reaktion bedient man sich einer 5promilligen, weingeistigen Lösung, die, in lichtgeschützten (gelbbraunen oder schwarzen), völlig angefüllten, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, sehr gut haltbar ist. Die auf Oxydasen zu untersuchenden Pflanzenteile bringt man so lange in die Guajacinlösung, bis sie von derselben gänzlich durchtränkt sind. Nach Verdunstung des Weingeistes werden die Objekte in eine verdünnte, 1 %ige Wasserstoffperoxydlösung übergeführt, worauf die oxydasehaltigen Zellen eine lebhafte Blaufärbung annehmen [1]).

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1902.

B. Arzneischatz des Tierreiches.

Die Bestimmung des Cantharidins in den spanischen Fliegen, wie sie das D. A.-B. IV vorschreibt, bietet nach E. Légers[1]) Ansicht insofern noch nicht genügende Sicherheit, als die vorgeschriebene Behandlung des Rohcantharidins mit ammoniakalischem Wasser, sowie das nachherige Trocknen bei 100° Verluste (durch Verflüchtigung mit dem verdampfenden Wasser) nicht ausschließt. Verf. bedient sich deshalb zur Extraktion der Droge an Stelle des vom D. A.-B. IV vorgeschriebenen Chloroforms des Petroleumäthers und verfährt wie folgt: 25 g Canthariden werden mit 125 ccm Petroleumäther und 2 ccm Salzsäure drei Stunden unter öfterem Umschütteln auf 60—65° erhitzt. Man läßt erkalten, gießt das ganze in eine mit Watte verschlossene Filterröhre und setzt das erhaltene Filtrat (I) bei Seite. Darauf erschöpft man die noch in der Filterröhre befindliche Masse mit Petroleumäther, wobei das Filtrat II gewonnen wird. Beide Filtrate, das zweite zuerst, werden dann zur Trockne abdestilliert, indem man sie nacheinander in demselben tarierten Kolben erhitzt. In letzterem bleibt dann eine grüne, ölige Flüssigkeit zurück, die kleine Kriställchen enthält. Zu dieser fügt man nach dem Erkalten 10 ccm niedrig siedenden (unter 50°) Petroläther, läßt 12 Stunden stehen und dekantiert dann auf ein bei 50—60° getrocknetes, 7 cm breites Filter, welches vorher mit Petroleumäther zu befeuchten ist. Dabei ist zu beachten, daß keine Kristalle mit auf das Filter gelangen. Letztere werden im Kölbchen 4 mal mit je 6 ccm Petroleumäther gewaschen; die Waschflüssigkeiten werden ebenfalls durch das erwähnte Filter gegossen, welches schließlich durch Petroläther vollkommen ausgespült wird. Dann läßt man Filter und Kölbchen bei 60—65° trocknen und wägt nach Verlauf einer Stunde. Es wird so jede höhere und längere Erhitzung des Cantharidins vermieden und letzteres in sehr reinem Zustande erhalten.

Puran Sing[2]) bestimmte den *Cantharidingehalt japanischer Canthariden.* Er beträgt niemals über 2 %, während von anderer Seite behauptet wurde, daß diese Canthariden mehr als 4 % Cantharidin enthalten sollten. Die Bestimmung geschah in folgender Weise: 25 g gepulverter Canthariden wurden, mit 10 ccm starker Salpetersäure, die mit Wasser auf 200 ccm verdünnt war, übergossen, nach Zusatz von etwas Gips zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert, die aus der Chloroformlösung gewonnenen Cantharidinkristalle wurden mit wenig Äther gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht. Der Schmelzpunkt des so isolierten Cantharidins lag zwischen 207° und 210° C.

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVII, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1903, 446. 2) Journ. Pharm. Soc. of Japan 1902, Juni.

Zur Chemie des Gorgonins und der Jodgorgosäure; von M. Henze[1]). Mit dem Namen Gorgonin bezeichnete Drechsel die sehr jodreiche, hornige, schwarzbraune Substanz, die das Achsenskelett der Weichkoralle Gorgonia Carolini aufbaut. Drechsel spaltete aus dem Gorgonin mit Baryt Jodgorgorsäure ab. Letztere glaubte er als eine Jodaminobuttersäure ansprechen zu dürfen. Verf. weist nach, daß letztere Annahme unrichtig ist. Drechsel hatte ferner unter den Spaltungsprodukten des Gorgonins das Vorhandensein von Tyrosin und Leucin sehr wahrscheinlich gemacht. Anschließend an diese Angaben zersetzte der Verf. Gorgonin mit Schwefelsäure und konnte dabei identifizieren: Histidin, Arginin, Lysin, Tyrosin und ganz geringe Mengen von Leucin. Eine Spaltung mit Barytwasser ergab folgendes Resultat: Mit Sicherheit nachgewiesen wurden: Tyrosin und Glykokoll; Leucin, Glutaminsäure und Asparaginsäure, sowie die Hexonbasen konnten nicht isoliert werden.

Über den Zibet; von Alexander Hébert[2]). Untersucht wurden drei verbürgt echte, abessynische Marken. Der Schmelzpunkt lag, wie bei den Fetten, unscharf bei 36—37°. Der Zibet ist in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther leicht löslich, löst sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in heißem Alkohol, Methylalkohol und Aceton, ist dagegen in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Der Gehalt an ätheralkoholunlöslicher Substanz (Haare, Staub etc.) betrug 3,60, 4,30, 5,30 % entsprechend 0,80, 0,60, 1,20 % Asche. Das Drehungsvermögen in 2,5- und 5 %iger alkohol-ätherischer Lösung war gleich Null. Die Wasserdampfdestillation ergab ein Skatol, die — schwer vor sich gehende — Verseifung mit alkoholischer Kalilauge ein Gemisch freier Fettsäuren vom Schmp. 39° in einer Menge von 55, 51 und 70 %. — Durch die Art der Gewinnung des Sekrets, d. h. je nachdem, ob das zur Entfernung des Zibets benutzte Messer mit Fett oder Honig bestrichen wurde, wird die Zusammensetzung, insbesondere aber das Drehungs- und Reduktionsvermögens des Produktes in geringem Maße beeinflußt.

Über den die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteil des medizinischen Blutegels (Herudin); von Friedrich Franz[3]). Die präparierten Schlundringe der Blutegel oder die Köpfe dieser Tiere werden mit Sand fein zerrieben, mit wenig thymolisierter physiologischer Kochsalzlösung versetzt, eine Stunde lang im Wasserbade von 37—38° unter öfterem Umrühren ausgezogen, dann zentrifugiert, bis sich nach etwa 2 Stunden eine mehr oder weniger dunkele, grüngelbliche, opaleszierende Flüssigkeit abgeschieden hat, die ohne weiteres vom Niederschlage abgegossen wird. Der Auszug wird 2 Stunden lang auf 60° erwärmt, zentrifugiert, dann 4 Tage Chloroformdämpfen ausgesetzt, abermals zentrifugiert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dialysiert und über Schwefelsäure im

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, 60; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 997.
3) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 1903, Bd. 49, 34.

Vakuum eingedunstet. Der Rückstand stellt eine lackartige, braune, sehr spröde Masse dar, die sich in Lamellen von einer Glasschale abheben läßt. 8 mg in 2 ccm Wasser gelöst, haben die Wirksamkeit des Ausgangsextraktes. Jacobi nennt das Präparat Herudin. Man kann das Rohextrakt auch durch Erhitzen bei neutraler resp. ganz schwach essigsaurer Reaktion von den beigemengten Albuminkörpern befreien. Als ein wirksames Präparat ist ein solches zu bezeichnen, von dem 0,8, d. h. rund 1 mg 5 ccm Blut ungerinnbar erhält. In Wasser ist das Herudin sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich, aus der wässerigen konzentrierten Lösung wird es durch Alkohol gefällt aber nicht koaguliert. Es handelt sich um eine den Peptonen sich nähernde Albumose, die anscheinend unter der Einwirkung von Säuren leicht in diese übergeht und so dialysefähig wird. Die Herstellung des Herudins hat die Firma E. Sachse & Co. in Leipzig-Reudnitz übernommen. — Neuerdings ist es auch Hayashi in Tokio gelungen, ein ähnliches Präparat darzustellen.

Über die Natur des Bufonins; von Gabriel Bertrand [1]). Das von Faust [2]) aus der Krötenhaut neben dem Bufotalin isolierte Bufonin, welchen beiden Stoffen dieser Autor die Giftwirkung des Krötengiftes zuschreibt, ist nichts anderes als mit etwas Bufotalin verunreinigtes Cholesterin. Am leichtesten ist das sog. Bufonin der Krötenhaut durch Schwefelkohlenstoff zu entziehen.

Über die wirksamen Stoffe des Giftes der gemeinen Kröte (Bufo vulgaris L.); von C. Phisalix und Gabr. Bertrand [3]). Um die wirksamen Bestandteile des Krötengiftes zu gewinnen, verfuhren die Verff. in der Weise, daß sie die Ohrspeicheldrüse der Kröten unter Wasser ausdrückten, die entstehende milchweiße, sauer reagierende Flüssigkeit durch Ton filtrierten und zur Extraktkonsistenz eindampften. Während des Eindampfens schied sich eine schwerlösliche Substanz in Form einer weißen Haut ab, die in dem Maße, wie sie sich bildete, abgehoben wurde. Nach dem Waschen mit Wasser, Auflösen in absolutem Alkohol oder Chloroform und Eindunsten der filtrierten Lösung, stellte diese Substanz ein neutrales, nahezu farbloses, durchscheinendes Harz vor, das die Zusammensetzung $C_{119}H_{171}O_{25}$ zeigte und jedenfalls mit dem Bufotalin von Faust identisch ist. Dieses Bufotalin ist in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig leicht, in Äther weniger leicht, in Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer, in Petroläther, CS_2 und Benzol nahezu oder ganz unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser zuerst milchig getrübt, bei stärkerem Verdünnen aber wieder klar. Das Bufotalin schmeckt stark und anhaltend bitter und bewirkt beim Frosch systolischen Herzstillstand. — Außer diesem Bufotalin findet sich im Krötengift noch eine zweite Giftsubstanz, die im Gegensatz zum Bufotalin auf das Zentralnervensystem wirkt und Paralyse erzeugt. Dieses, *Bufotenin*

1) Compt. rend. 135, 49. 2) Dies. Ber. 1902, 122.
3) Compt rend. 135, 46.

genannte Gift, läßt sich aus dem oben erwähnten Extrakt durch Auflösen desselben in 96 %igem Alkohol, Abdestillieren des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, Reinigen der Lösung durch Bleiessig und Ausschütteln derselben mit Chloroform und Äther gewinnen. Versucht man die wirksamen Giftstoffe durch Extraktion der Krötenhaut mit Alkohol zu gewinnen, wie dies Faust und auch die Verff. zuerst getan haben, so erhält man neben dem Bufotalin und Bufotenin — letzteres hat Faust übersehen — auch Stoffe, die, wie das in reinem Zustande unwirksame Bufonin, im Gifte selbst nicht vorhanden sind.

Über Lebertran, seine Gewinnung, Marktlage und Prüfung; von Georg Weigel[1]).

Die Jodzahl des Dorschlebertrans; von J. J. A. Wijs[2]). Die Angaben über die Jodzahl des Lebertrans in der Literatur gehen so weit auseinander, daß die Bedeutung dieser Zahl im praktischen Gebrauche darunter leiden muß. Verf. hat daher von einer Anzahl Proben Lebertran neben dem spezifischen Gewichte die Jodzahl nach dem von ihm beschriebenen Verfahren mit Jodmonochlorid in Eisessig bestimmt. Der Jodüberschuß schwankte dabei zwischen 68 und 74 %, d. h. es wurden nur 32—28 % der zugegebenen Halogenmenge addiert. Die Einwirkungszeit war immer eine Stunde. Untersucht wurden 21 Proben Medizinaltran aus verschiedenen Apotheken und 39 Trane von H. Bull in Bergen. Letztere waren von den ersten Handelshäusern an die Versuchsstation für Fischereiprodukte zu Bergen geliefert worden. Bull hat diese Trane eingehend untersucht und auch die Jodzahl nach v. Hübl bestimmt, dabei sich mit einem Jodüberschuß von 50 % begnügt. Nicht zu verkennen ist ein Parallelismus zwischen der mittels Jodmonochlorid-Eisessig bestimmten Jodzahl und dem spezifischen Gewichte, eine Ausnahme machen nur 4 braune Trane. Die Dampftrane haben ein etwas höheres spezifisches Gewicht, als die Jodzahl erwarten läßt. Ein vollkommener Parallelismus ist natürlich bei dem verschiedenen Gehalt an freien Fettsäuren (hier von 0,5 bis etwa 18 % schwankend) und an Unverseifbarem etc. nicht zu erwarten. Mit Fortlassung der 4 braunen Trane ergibt sich folgende Übersicht:

Spezifisches Gewicht:	Zahl der Öle:	Mittlere Jodzahl:
0,9200—0.9204	1	154,5
0,9205—0,9209	0	—
0,9210—0,9214	0	—
0,9215—0.9219	4	165,2
0,9220—0,9224	16	167,9
0,9225—0,9229	9	171,8
0,9230—0,9234	12	172,6
0,9235—0,9239	9	174,4
0,9240—0,9244	3	176,4
0,9245—0,9499	2	179,6

Die von Bull gefundenen Jodzahlen sind regelmäßig um

1) Pharm. Centralh. 1903, 383.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1902, 1193.

5—10 Einheiten niedriger, als die nach dem neuen Verfahren bestimmten.

Zur Wertbestimmung des Lebertrans läßt sich nach L. Servais [1]) eine Reaktion heranziehen, die er bei seinen Studien über den Geruch des Sprottenöls und Lebertrans beobachtet hat. Die Substanzen, die den Fischölen ihren Geruch geben, sind hauptsächlich aldehydischer Natur. Sie entstehen durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die in den Ölen enthaltenen Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren. Zu seinen Versuchen behandelte Verf. die Öle mit Wasserdampf bezw. die daraus abgeschiedenen Fettsäuren. Lebertran aus frischen Lebern gewonnen und vor jeglicher Oxydation geschützt, gab mit Wasserdampf ein Destillat von nur sehr wenig ausgesprochenem Geruch, das entfärbte Fuchsinlösung nicht rötete und ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierte. Dagegen gibt es, einige Stunden der Luft ausgesetzt, die Reaktion sehr stark. Die Farbe nimmt allmählich zu und erreicht nach fünf Minuten ihr Maximum. Durch diesen Versuch läßt sich sehr leicht ermitteln, ob ein Lebertran aus frischem Material und sorgfältig bereitet ist. Eine Bestätigung für die Gegenwart aldehydartiger Körper in diesen Ölen erblickte Verf. in der charakteristischen Braunfärbung beim Behandeln derselben mit Ätzalkalien. Diese Färbung ist um so intensiver, je oxydabler das Öl ist. Sprotten- und Heringsöl z. B., auf die der Luftsauerstoff viel energischer wirkt, als auf Lebertran, werden fast schwarz.

Die Prüfung des Lebertrans; von Sage [2]). Die Handelsware scheint sich nach Ansicht des Verf.s während der letzten Jahrzehnte durchaus geändert zu haben. Vor etwa 20 Jahren war ein Medizinaltran, der (wie es auch das D. A.-B. IV fordert) in der Kälte nicht oder nur wenig auskristallisiert, selten anzutreffen, heute bildet er fast die Regel. Die besten Trane liefert noch immer Norwegen, während der besonders dem englischen Markt vielfach zugeführte Tran aus Neufundland mehr oder weniger mit Robben- und Menhadentran gemischt wird. Unter letzterem versteht man den Tran aus Kopf und Eingeweiden des Fisches *Alosa Menhaden*. Dieser Tran sieht braun aus und riecht stark fischartig, läßt sich aber bleichen und dann anderen, helleren Tranen beimischen. Vergleichende Untersuchungen führten Sage zu folgenden Zahlen:

	Lebertran	Menhadentran	Robbentran
Spez. Gew.	0,923—0,930	0,927—0,933	0,924—0,926
Verseifungszahl	179—190	192	142—152
Freie Säure (als Ölsäure)	höchstens 1 %	—	1,8—7,3
Jodzahl	153—170	160	142—152

1) Chem. Centralbl. 1903, II, 1092.
2) Chem. and Drugg. 1903. No. 1210; d. Pharm. Ztg. 1903, 362.

Diese Zahlen geben schon einen gewissen Anhalt bei der Beurteilung. Robbentran zeichnet sich außerdem noch dadurch aus, daß er schon bei 3° Stearin ausscheidet. Von den anderen bisher bekannten Fälschungsmitteln für Lebertran soll nach Sage in letzter Zeit das Baumwollsamenöl mehr als sonst Anwendung finden, welches mit einer geringen Modifikation durch Becchis Reaktion zu erkennen ist. Andere vegetabilische Öle weist Verf. nach, indem er den in 95%igem Weingeist löslichen Teil des Trans verseift und die Seife mit Äther extrahiert. Vegetabilische Öle geben dabei einen Rückstand von Phytosterol, der bei 132—134° schmilzt. Lebertran hinterläßt Cholesterol vom Schmelzpunkt 146°. Jeder dazwischen liegende Schmelzpunkt soll auf Fälschung hindeuten.

Die Prüfung des Dorschtrans auf Robben- oder Haitran geschieht bekanntlich nach dem D. A.-B. mittels der Kremelschen Reaktion, die man nach Wolff[1]) in der Weise ausführt, daß man zu 15 Tropfen Tran in einer möglichst flachen Porzellanschale 3 Tropfen reine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50 zufließen läßt. Reiner Dortschtran zeigt an den Berührungsstellen rote Streifen, die bald feurigrot werden, dann nach kurzer Zeit und einigem Umschwenken in eine zitronengelbe Farbe übergehen, die auch die ganze Mischung annimmt. Sejfischtran von Gadus carbonarius zeigt dagegen an den Berührungsstellen blaue Linien. Nach dem Umschwenken nimmt die Mischung eine braune Farbe an, die jedoch erst nach 2—3 Stunden in eine zitronengelbe übergeht. Japan- oder Haifischtran verhält sich ähnlich wie Sejfischtran, nur daß neben den blauen auch rote Streifen zu erkennen sind. Robbentran verändert sich anfangs nicht, erst nach einiger Zeit wird die Mischung braun. Bis zu 25 % kann man an Hand dieser Reaktion andere Transorten feststellen. Sind dieselben jedoch in geringerer Menge vorhanden, so genügt nach Wolff die Arzneibuchprüfung nicht mehr und man muß zum Vergleich der Jod- und Verseifungszahlen schreiten. Bei dieser Gelegenheit bestätigte Verf. übrigens, was Bedall[2]) als Vermutung ausgesprochen hatte, daß nämlich die Kremelsche Probe und ebenso die Lipochrom- bezw. Cholesterinreaktion bei älteren Waren hin und wieder verdunkelt werden kann.

Über Lebertran und seine Verfälschungen äußerte sich auch E. H. Gane[3]) in einer ausführlichen Arbeit, deren Inhalt sich im wesentlichen mit den Ausführungen von Wolff deckt. Gane empfahl zum Schluß einige einfache Proben, die zwar die gründliche Prüfung des Tranes nicht ersetzen, doch aber bei Zeitmangel einen schnellen Aufschluß und Anhalt über die Reinheit des Öles geben können: 1. Man läßt eine Probe im Reagensglas 2 Stunden lang zwischen zerkleinertem Eis stehen: reines Öl soll vollständig klar bleiben. 2. Man kocht 2 g Lebertran mit 15 ccm einer

1) Pharm. Ztg. 1903, 235. 2) Dies. Ber. 1902, 276.
3) Mercks Rep. 1903, September; d. Pharm. Ztg. 1903, 824.

5%igen alkoholischen Kaliumhydroxydlösung bis zur klaren Lösung; dann verdünnt man mit 50 ccm Wasser, vertreibt den Alkohol durch Erhitzen, versetzt mit einem Überschuß von Salzsäure und prüft den Geruch der Fettsäuren; starker Geruch nach Heringslake zeigt Verfälschung mit Fischtran oder anderen Ölen an; schwacher Heringsgeruch kann zugelassen werden. Reiner Lebertran zeigt gewöhnlich einen nicht unangenehmen Fischgeruch. 3. 20 Tropfen Öl verrührt man auf einem Uhrglas mit 5 Tropfen starker Salpetersäure. Reiner Lebertran gibt, wie bekannt, eine schön rosenrote Färbung, welche innerhalb einer halben Stunde in Zitronengelb übergeht. Eine dunkelbraune oder schwärzliche Färbung zeigt Verfälschung mit anderen Ölen an.

Die Prüfung des Lebertrans. Wiebelitz [1]) schlägt vor, den Text des Arzneibuchs bezüglich der Kremelschen Probe (15 Tropfen mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färben sich beim Schütteln feurigrosa, später zitronengelb) dies »später« auf mehrere Stunden auszudehnen. Die Elaidinprobe hält Verf. nicht für berechtigt, zumal nicht in ihrer Ausdehnung auf ein bis zwei Tage. Auch die vom Arzneibuch angegebene Jodzahl erscheint nach seinen Ausführungen zu eng begrenzt. Die Verseifungszahl fand Verf. meist zwischen 184 und 187, und er stimmt der Maximalzahl 196 des D. A.-B. IV zu.

Verdächtiger Lebertran; von H. Wefers-Bettink [2]). Der verdächtige Lebertran war dünnflüssig, blaßgelb und hatte einen eigentümlichen Nebengeruch. Das spezifische Gewicht bei 15° war 0,9225, die Säurezahl 9,2, die Verseifungszahl 185, die Jodzahl 139,5. Da dieses keinen Anhalt zu Schlüssen auf Verfälschung gab, so wurden die Refraktometergrade zu Hilfe genommen. Reiner Lebertran hat bei 20° Temperatur 82°, der vorliegende 79°. Ferner wurde derselbe in eine Kältemischung gestellt, er zeigte bei 5° deutliche Trübung unter Abscheidung von Flocken, während Proben von reinem Tran bei 0° klar blieben. Dritte Probe: Werden 15 Tropfen Lebertran mit 3 Tropfen Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. gemischt, so geht die schnell verschwindende rosenrote Farbe in Gelb über, der verdächtige Lebertran war deutlich bräunlich gelb. Robbentran wird dabei dunkelbraun und behält die Farbe.

Über Lebertran und dessen Verfälschungen. Über dieses Thema hielt E. W. Mann [3]) einen Vortrag. Er hat eine Reihe von echten Lebertransorten und von Fischölen, welche zur Verfälschung des Lebertrans dienen, untersucht. Die Proben wurden zumeist von ihm selbst aus den Fischen gewonnen. Einige der Fischöle besaßen dem echten Lebertran sehr ähnliche Eigenschaften hinsichtlich ihres Geruches, der Farbe und des Geschmackes und waren wohl geeignet, dem Lebertran beigemengt zu werden, ohne daß ihre Entdeckung möglich war. Der Nachweis von Verfälschungen im Lebertran ist sehr schwierig, da hierzu vielfach nicht

1) Pharm. Ztg. 1903, 363. 2) Pharm. Weekbl. 1903, No. 31.
3) Chemist and Drugg. 1903, LXIII, 639.

	Spez. Gewicht	Jodzahl	Freie Säure	Verseifungszahl	Unverseifbares	Reichertsche Zahl	H_2SO_4-Probe		$HNO_3 + H_2SO_4$	
							vor dem Umrühren	nach dem Umrühren	vor dem Umrühren	nach dem Umrühren
Norwegischer Lebertran	0,9262	147,79	0,36	184,1	7,74	2,0	rotbraun — violett	violett	orangerot	lebhaft lachsrot
Neufundländer Tran .	0,9258	139,25	0,45	188,4	9,87	2,0	"	"	bräunlichrot	lachsrot, aber weniger intensiv
Japanischer Lebertran	0,9252	134,96	1,40	186,7	7,18	1,4	intensiv violett	intensiv violett, bald schwarz	hellviolett	grünlich-braun
Walöl	0,9192	92,38	2,08	188,6	7,70	0,4	hellbraun	ockerbraun	hellbraun	ganz blaßrot
Haifischtran	0,9290	143,50	6,09	188,5	5,46	0,8	braun	rotbraun	braun	braun
Schellfischtran . . .	0,9318	160,00	2,67	191,2	2,42	1,1	orangebraun	braun	hellbraun	orange
Kohlfischtran	0,9272	139,10	1,35	186,1	6,52	0,7	braun — violett	violett	orangebraun	blaß fleischfarbig
Robbentran	0,9275	123,40	2,79	194,5	3,60	2,5	dunkelbraun	intensiv ockerbraun	hellbraun	blaß orange
Dugongntra	0,9203	66,60	2,39	197,5	3,74	2,5	orange	braun	blaß orange	sehr blaßbraun
Längfischtran	0,9231	122,80	0,29	181,6	6,44	0,7	violettbraun	violett	hellbraun	blaßbraun
Menhadentran . . .	0,9301	145,80	2,50	186,1	6,73	2,2	braun	braun	fleischrot	hell bräunlich — fleischrot
Hoitran	0,9186	116,60	0,18	164,7	15,06	1,8	orange bis violett	hellviolett	hellbraun	blaß orangerot
Brusmer Tran (v. Brosmius brosme) . . .	0,9222	130,11	0,18	180,4	4,92	1,9	violett	intensiv violett	braun	rötlich orange

nur ein bestimmtes Öl verwendet wird; es kommen die Öle von Lebern der verschiedensten Fische, welche bei einem Zuge gefangen werden, zur Verwendung, und es finden infolgedessen Verfälschungen mit einer ganzen Reihe verschiedener Öle statt. Der Lebertran aus Finnmarken ist zum Vermischen mit anderen Ölen besser geeignet als der von den Lofoten. In den Lofoten kommt der Dorsch während der Fangzeit allein, nicht in Gesellschaft anderer Fische vor, in Finnmarken gesellen sich ihm der Schellfisch, der Längfisch u. a. hinzu, so daß schon in dem Lebertran von Finnmarken ein Gemisch verschiedener Leberöle vorliegen kann. Die britische Pharmakopöe läßt zur Prüfung des Lebertrans das spezifische Gewicht bestimmen, ferner schreibt sie eine Probe mit Schwefelsäure vor, sie läßt weiter auf Eiweiß und das Verhalten des Trans beim Abkühlen prüfen. Das spezifische Gewicht ist von geringer Bedeutung; fast alle untersuchten Trane zeigten eine in den vorgeschriebenen Grenzen liegende Dichte. Die Farbenreaktion mit Schwefelsäure geben alle Leberöle mehr oder weniger intensiv. Der Eiweißprobe ist ebenfalls keine Bedeutung zuzumessen, da dieselbe nicht immer glückt. Mann hat bei seinen Untersuchungen das spezifische Gewicht, die Hüblsche Jodzahl, die Verseifungszahl, die freie Säure, das Unverseifbare und die Reichertsche Zahl bestimmt, ferner hat er die Schwefelsäureprobe und die Prüfung mit Salpetersäure und Schwefelsäure (1 Tropfen eines abgekühlten Gemisches aus 2 Teilen Salpetersäure und 1 Teil Schwefelsäure auf 15 Tropfen Tran) ausgeführt. Die Ergebnisse waren im allgemeinen ziemlich gleichartig. Auffallende Unterschiede zwischen echtem Lebertran und anderen Leberölen treten kaum hervor. Die Trane unterscheiden sich wohl wesentlich von anderen fetten Ölen, aber sehr wenig unter einander. Von einigem Wert scheint die Farbenreaktion mit Salpeter-Schwefelsäure zu sein: Echter Lebertran gibt eine lebhaft lachsrote Färbung, welche auch bei längerem Stehen nicht dunkler wird. Dies ist bei allen anderen Tranen nicht der Fall. Die Reaktion ist sehr einfach auszuführen und gibt einen ziemlich sicheren Aufschluß über die Qualität des Tranes, namentlich, wenn man gleichzeitig die Probe mit notorisch echtem Lebertran macht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der auf der vorhergehenden Seite stehenden Tabelle zusammengestellt.

Künstlicher Lebertran. K. Dieterich[1]) machte den Vorschlag, da sich ein nur aus jodiertem Sesamöl bestehender »Lebertranersatz« wenig beim Publikum und den Ärzten einführen dürfte und andrerseits das dringende Bedürfnis eines billigen Ersatzes vorliegt, den natürlichen Lebertran durch »Strecken«, d. h. durch Verdünnen mit jodiertem Sesamöl zu verbilligen. Zur Streckung des Lebertrans soll nur ein Sesamöl Verwendung finden, dessen Fettsäuren jodiert sind. Die Helfenberger Fabrik hat mit der Fabrikation eines derartigen künstlichen, »gestreckten« Lebertrans begonnen, der in den wichtigsten chemischen Konstanten, wie

1) Pharm. Ztg. 1903, 544.

Jodzahl (117,7 bis 118,7) und Verseifungszahl (188,7 bis 188,9), dem echten Lebertran ziemlich nahe kommt, während die Säurezahl (2,4) und Refraktometerzahl (70) fast der des Sesamöls entsprechen.

Zur Darstellung von künstlichem Lebertran empfiehlt A. O. Noelle[1]) 20 Teile Lebertran mit 80 Teilen Sesamöl zu versetzen und der Mischung soviel Jodipin Merck hinzuzufügen, daß das Gemisch einen Jodgehalt von 0,003 T. aufweist.

1) Pharm. Ztg. 1903, 553.

II. Pharmazeutische Chemie.

A. Allgemeiner Teil.

Apparate.

Apparate aus geschmolzenem Bergkristall. Der Firma W. C. Heraeus[1]) in Hanau ist es neuerdings gelungen, die Methoden zum Schmelzen des Quarzes derart zu vervollkommnen, daß eine fabrikmäßige Herstellung von solchen Gefäßen möglich geworden ist. Die Fabrikation in größerem Maßstabe wurde in Verbindung mit der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel, welcher hervorragende Kräfte in der Glasbläserei zur Verfügung stehen, aufgenommen; dieselbe hat schon einen ansehnlichen Umfang angenommen, da diesen Gefäßen-Apparaten aus Bergkristall in Fachkreisen ein großes Interesse entgegengebracht wird. Im Äußeren unterscheiden sich die Bergkristall-Gefäße in nichts von Glasgefäßen; der Erweichungspunkt der ersteren liegt aber 800° höher als derjenige der Glasgefäße. Die Bergkristallgefäße vertragen die plötzlichsten und größten Temperaturunterschiede. In ein Bergkristallkölbchen, welches in der Gebläseflamme zur Weißglut erhitzt worden ist, kann man Wasser gießen, ohne daß das Kölbchen im geringsten Schaden leidet. Der Bergkristall ist weder hygroskopisch noch wasserlöslich wie Glas, gegen viele chemische Agentien ist er vollkommen widerstandsfähig. Es werden nach Mitteilung der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel z. Z. folgende Apparate u. s. w. aus Bergkristall hergestellt: Röhren in Länge bis 1 m und darüber, von 5 bis 20 mm Durchmesser (dünn- und dickwandig); Kapillaren von 10 cm Länge und 3 bis 7 mm äußerem Durchmesser; Rundkolben oder Stehkolben von 15 bis 500 ccm Inhalt; Destillierkölbchen mit seitlichem Rohr von 15 bis 60 ccm Inhalt; Bechergläser bis 150 ccm Inhalt; Tiegel von 10 bis 30 ccm Inhalt, mit Deckel dazu; Schälchen, Probiergläser, Kugelröhren, Wägeröhrchen u. s. w.

Die neue *„verstellbare Flaschenbürste"* von E. Koch[2]) bedeutet insofern einen wesentlichen Fortschritt, als sie es ermöglicht, auch bei größeren Flaschen mit engem Halse, bei denen man infolge der starken Wölbung mit den bisherigen Flaschenbürsten die Wandungen nicht oder nur teilweise erreichen konnte, diese nunmehr mit der Bürste gründlich reinigen zu können. Zum Gebrauche führt man die Bürste in gerader Stellung durch die Öffnung des zu reinigendes Gefäßes ein und ändert nun je nach Bedürfnis mehr oder weniger die Stellung der beiden Bürstenträger zu einander, was sich mit einer Hand spielend leicht ausführen läßt. Dadurch wird die Stellung der Bürste in eine mehr und mehr seitliche bis fast pa-

1) Pharm. Centralh. 1903, 564. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 392 Abbild.

rallele zu den Bürstenträgern gebracht und so eine Reinigung der bisher für Bürsten unzugänglichen Stellen in den zu reinigenden Gefäßen erzielt. Je nach dem Gebrauchszweck werden die Bürste resp. Bürstenträger aus entsprechendem Material und in entsprechender Größe hergestellt. Sie sind zu beziehen durch Bürstenfabriken oder die entsprechenden Großhandlungen.

Ein neuer Kochflaschen-Isoliergriff besteht aus einem schwach federnden Blechstreifen, der, etwas weiter als der halbe Umfang des Kolbenhalses, auf letzterem durch seine Elastizität festgehalten wird. Der obere Rand des Streifens ist geschlitzt. Die Hälfte der dadurch gebildeten kleinen Zungen steht in Hakenform nach oben, um, über den umgebogenen Rand des Kolbenhalses greifend, das Hin- und Hergleiten des Isoliergriffes zu verhindern. Die andere Hälfte dient, nach unten umgebogen, zum Festhalten eines über den Blechstreifen gelegten filzigen Tuches, das außerdem auch noch durch den nach oben umgelegten unteren Rand des Blechstreifens festgehalten wird Das Tuch ragt auf der einen Seite nur wenig, auf der anderen Seite dagegen mit einem längeren Ende über den Blechstreifen hervor. Das kurze Ende des Tuches wird umgeklappt und unter das Blech geklemmt, das längere Ende um den vom Blechstreifen nicht gedeckten Teil des Kolbenhalses gelegt und unter den gegenüberliegenden Rand des Blechstreifens geschoben. Der ganze Hals ist damit von filzigem Tuch umgeben, und die dadurch erzielte Isolierung genügt selbst für eine empfindliche Hand vollkommen, auch wenn der Kolben mit lebhaft siedendem Wasser gefüllt ist. Der gesetzlich geschützte Griff wird von der Firma Martin Wallach Nachf. in Kassel hergestellt[1]).

Ein Reagensglas mit Trichteraufsatz zur Ausführung der Hellerschen Eiweißbestimmung im Harn durch Schichtung über Salpetersäure beschrieb Prescher[2]). Das Glas ist so eingerichtet, daß die beiden Flüssigkeiten an verschiedenen Stellen des Trichters eingegossen werden. Die Höhe, bis zu welcher Salpetersäure zuzufügen ist, ist durch eine Strichmarke bezeichnet; in gleicher Weise findet sich eine solche für Harn. Oberhalb und unterhalb der Zonenlinie ermöglichen kleine gerade Linien, die Höhe der jeweiligen Zone abzulesen, so daß man daraus einen ungefähren Anhaltspunkt für die Größe des Eiweißgehaltes des zu untersuchenden Harnes gewinnen kann.

Ein Metallverschluß für Reagensgläser nach F. Glage[3]) besteht aus einer leicht schmelzbaren Legierung, von der man durch Erwärmen mittels Bunsenbrenners einzelne Tropfen aus bestimmter Höhe auf eine Glasplatte fallen läßt. Hier verwandelt sich jeder Tropfen in eine etwa markstückgroße dünne Metallscheibe. Eine solche legt man auf die Öffnung des Reagensglases, nachdem man vorher den Wattepfropf so weit hineingeschoben hat, daß der Glasrand denselben etwas überragt. Indem man nun das Reagensglas mit der linken Hand senkrecht hält und in dieser Stellung langsam um die Längsachse dreht, bringt man durch Annähern der Flamme des Bunsenbrenners den die Glaswand überragenden Rand der Metallscheibe vorübergehend zum Schmelzen. Derselbe legt sich dabei allseitig genau an das Glas an, erstarrt schnell und der Verschluß ist fertig. Zwecks Öffnens des Glases dreht man die Kappe kräftig, wobei sich der umgeschlagene Rand aufbiegt, so daß der Verschluß abgehoben werden kann.

Universal-Dreifuß mit verstellbaren Zungen; von F. Allihn[4]). Der Dreifuß hat die Form des in den Laboratorien gebräuchlichen Dreifußes mit flachem Ring, unterscheidet sich aber von dieser gewöhnlichen Form durch die nachstehend beschriebene neue Einrichtung. Auf der unteren Fläche des Ringes befinden sich 3 Ösen, durch die Zungen gesteckt

1) Chem.-Ztg. 1903, 54; d. Pharm. Ztg. 1903, 129, Abbild.
2) Pharm. Ztg. 1903, 637, Abbild.
3) Centralbl. f. Bakt. 1903, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 287.
4) Chem.-Ztg. 1903, 664; d. Apoth-Ztg. 1903, 514, Abbild.

sind. An jeder Öse ist eine Schraube angebracht, durch welche die Zunge in der gewünschten Stellung festgehalten wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, Tiegel von verschiedener Größe und andere ähnliche Gefäße ohne Zuhilfenahme eines Drahtdreieckes direkt in den Dreifuß zu hängen. Der zwischen den Zungenspitzen hängende Tiegel ist der Wirkung der Flamme weit besser und vollständiger ausgesetzt als der im Drahtdreieck befindliche Tiegel. Die Zungen bieten außerdem eine feste und sichere Auflage für das Drahtnetz beim Erhitzen von Kolben, Bechergläsern etc. Das Drahtnetz kann sich nicht nach unten durchbiegen. Damit sich die Drahtnetze nicht verschieben, werden sie mit einem gekröpften Rand versehen, der auf dem Ringe des Dreifußes aufliegt. Der Universaldreifuß kann schließlich auch als Filtriergestell benutzt werden. Der Apparat wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C., in mehreren Größen in den Handel gebracht.

Ein Filtriergestell empfahl A. Buss [1]), das sich besonders vorteilhaft dadurch auszeichnet, daß auf verhältnismäßig geringem Raume mehrere Filtrationen gleichzeitig vorgenommen werden können, und daß ferner die Waschwässer, welche nicht weiter benutzt werden sollen, direkt zum Ausgußbecken geleitet werden können. Zu diesem Zwecke ist an ein rechteckiges flaches Gefäß aus starkem Bleiblech, welches in etwas geneigter Lage auf einem eisernen Gestelle ruht, am tiefsten Punkte ein kurzes Abflußrohr angebracht. An den beiden Schmalseiten des Gefäßes befinden sich je zwei senkrechte Messingstäbe, welche als Träger der mittels Klemmschrauben zu befestigenden Trichterbrücken dienen. Diese letzteren sind zur Aufnahme der Trichter mit einer Anzahl Löcher verschiedenen Durchmessers versehen, so daß man im stande ist, 10 und mehr Filtrationen gleichzeitig vorzunehmen und die nicht benutzbaren Waschwässer gemeinschaftlich fortzuleiten.

Selbstzündender Bunsenbrenner nach H. Schimmel [2]). Den Gaszufluß zum Brenner reguliert ein Zweiweghahn, der in der einen Endstellung das Gas nur zu einer Nebenleitung gelangen läßt, die an ihrem Ende eine Platinmohrpille trägt, welche die Zündung bewirkt, in der anderen Endstellung den Gaszufluß aber völlig absperrt. Beim Übergange des Hahnes in die Mittelstellung wird die Heizflamme des Bunsenbrenners entzündet, während die Zündflamme erlischt. Zum Schutze gegen überschäumende Flüssigkeiten ist die Zündpille mit einem kleinen Dach versehen. Die Zündfähigkeit der Pille bleibt jahrelang erhalten. Der Brenner wird von der Firma Julius Schober in Berlin fabriziert.

Auseinandernehmbarer Gasbrenner nach Bormann [3]) (D. R. G. M. Nr. 191913). Die Hauptvorteile dieses neuen Brenners bestehen darin, daß er 1. bedeutend mehr Kalorien erzeugt als andere derartige Brenner, 2. keine Verschraubungen aufweist, 3. im Augenblick auseinander zu nehmen und leicht zu reinigen ist. Die Luftzuführung wird bei diesem Brenner durch Drehen des Brennerrohres geregelt; dasselbe greift mit seinem zum Teil kegelförmigen Ansatz in eine drehbare, mit drei Löchern versehene Scheibe ein. Bezugsquelle: C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn.

Neuer Gasbrenner nach L. Quennessen [4]). Dieser Brenner soll besonders dazu dienen, konzentrierte Säuren zu erhitzen, z. B. bei der Aufschließung zur Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl u. s. w.

Bunsen'sche Brenner aus Porzellan fertigt die Kgl. Porzellanmanufaktur in Meißen auf Anregung von Sertz [5]) an. Sie haben eine Reihe von Vorzügen gegenüber den Metallbrennern, wie größere Sauberkeit und Unangreifbarkeit bei Berührung mit sauren Dämpfen. Der Brennerkopf bröckelt

1) Apoth.-Ztg. 1903, 616, Abbild. 2) Chem.-Ztg. 1903, 1037; d. Pharm. Ztg. 1903, 913, Abbild. 3) Pharm. Ztg. 1903, 485, Abbild. 4) Chem. Centralblatt 1903, II. 756; Pharm. Ztg. 1903, 844, Abbild. 5) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 455.

nicht ab und die Flamme führt keine Metallteilchen mit sich fort. Auch die Gefahr des Springens ist nur gering und außerdem kann das Brennerröhrchen leicht ersetzt werden. Die Brenner weisen eine größere Widerstandsfähigkeit auf, wie die früher angefertigten Brenner aus Glas.

Neue Gasbrenner (D. R. G. M. No. 146023) empfahl P. Soltsien[1]). Diese Brenner, vom Erfinder *Trichterbrenner* genannt, haben die Form eines Trichters ohne Hals und haben an der Seite eine Öffnung, durch die die Gaszufuhr durch ein Glasröhrchen erfolgt. Der Trichter besteht aus Metall oder Porzellan. Zur Luftzuführung wird der Trichter auf einen gerieften Teller gestellt. Um die Einführung dieser Brenner zu erleichtern erklärte Soltsien ausdrücklich, fortab keinen weiteren Anspruch auf den Musterschutz obiger No. 146023 erheben zu wollen. Weiterhin empfahl er einen *Trichterbrenner kleinster Form* (D. R. G. M. No. 149148) der ebenfalls Trichterform besitzt. Dieser wird aus Schwarzblech oder verzinktem Eisenblech hergestellt und unterscheidet sich von obigen Brennern dadurch, daß er einen Boden von gleichem Material besitzt. Die Luftzuführung erfolgt bei diesem Brenner durch seitliche Öffnungen.

Eine elektrische Mikroskopierlampe hat T. Tammes[2]) beschrieben. Die Lichtquelle derselben bildet eine kugelförmige Glühlampe von 4 cm Durchmesser. Dieselbe ist in einem gußeisernen Kasten befestigt. Beim Arbeiten wird der an der vorderen Seite des Kastens vorspringende Teil zwischen Fuß und Tisch des Mikroskopes geschoben, so daß weder das Licht der eigenen Lampe noch das der Lampen in der Nähe arbeitender Personen direkt in die Augen scheint. Die an dem vorspringenden Teile des Kastens angebrachten Leisten ermöglichen in Verbindung mit einem Zapfen das Einschieben von matten Glasscheiben, welche ein Gesichtsfeld von gleichmäßiger Helligkeit im Mikroskope herstellen. Für hinreichende Helligkeit genügen bei Vergrößerung bis zum 500fachen Glühlampen von 5 Kerzen Lichtstärke; bei stärkerer Vergrößerung, auch bei Immersionssystemen, reichen solche von 10 Kerzen noch vollkommen aus. Die Leitungsschnüre der Lampe sind in der oben am Apparate befindlichen Klemme gefaßt, welche es ermöglicht, die Lampe ohne Schaden an den Drähten aufzuheben, so daß die Handhabung des Apparates überaus bequem ist. Die Mikroskopierlampe wird von der Firma P. J. Kipp & Zonen in Delft, Holland, angefertigt.

Neuer heizbarer Exsikkator nach W. Scheermesser[3]). Der Apparat eignet sich überall da, wo leicht zersetzliche oder hygroskopische Präparate bei Temperaturen bis zu 110° bei jedem gewünschten Vakuum zu trocknen sind. Besonders gute Dienste aber leistet der Exsikkator dem Analytiker zur Wasserbestimmung. Es ist nämlich nur nötig, das Gefäß mit der Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, in den Exsikkator zu stellen, den elektrischen Strom einzuschalten und eventuell die Luft abzusaugen. Nachher wird der Strom unterbrochen, erkalten gelassen und dann wird direkt gewogen. Der Exsikkator wird von Franz Hugershoff in Leipzig geliefert.

Ersatz für metallene Trockenschränke soll der von H. Seger und E. Cramer[4]) konstruierte Trockenapparat bieten. Als Unterlage für den Ofen dient ein sogen. Bumbs. Es ist dies eine runde ebene Platte, auf welche in den Porzellanfabriken die zu brennenden Gegenstände zu stehen kommen. Über diesen kommt eine Brennkapsel aus Chamotte mit dem Boden nach oben zu stehen. In die Mitte des Bodens wird ein Loch gebohrt, um den Bunsenbrenner durchzuführen. Am unteren Rande der Kapsel sind einige kleine Luftlöcher angebracht und gleichzeitig eine etwas größere Öffnung für den Gaszuführungsschlauch. Auf die untere Kapsel kommt ein Ring, aus welchem ein Stück herausgeschlagen wird, damit eine

1) Pharm. Ztg. 1903, 561, Abbild. 2) D. Mech.-Ztg. 1903, Nr. 15, Pharm. Ztg. 1903, 746, Abbild. 3) Chem.-Ztg. 1903, 175; d. Pharm. Ztg. 1903, 288, Abbild. 4) Chem.-Ztg. 1903, 835; d. Pharm. Ztg. 1903, 844, Abbild.

Öffnung zum Anzünden des Brenners entsteht. Auf diesen Ring kommt wieder eine Brennkapsel aus Chamotte, in deren Boden eine große Öffnung gearbeitet wurde, welche durch gußeiserne konzentrische Ringe, wie solche bei Kochmaschinen üblich sind, zugedeckt wird. Zum Abziehen der Heizgase werden in die Kapsel einige Löcher nahe am Boden gebohrt. Der nächste Ring dient dazu, einen Luftraum zu schaffen, welcher durch das Trockenblech, auf welches die zu trocknende Substanz gebracht wird, begrenzt wird. Der eigentliche Trockenraum wird aus zwei Ringen und einer Kapsel gebildet. Die Kapsel trägt im Boden, welcher nach oben liegt, zwei Löcher. Das eine dient zur Aufnahme des Thermometers, das andere zum Entweichenlassen von Dämpfen. Der bequemeren Handhabung halber ist die obere Kapsel mit einem Griff versehen.

Wasserbäder mit Sparmantel. Eine einfache, aber dennoch praktische Verbesserung an Wasserbädern besteht darin, daß man die Wasserbäder nicht auf offene Dreifüße setzt oder auch mit eingenieteten Füßen, wie es noch sehr oft üblich ist, sondern sie einfach mit einem sogen. Sparmantel umgibt, welcher oben zackenartige Ausschnitte für die Luftzirkulation hat und unten drei angenietete starke Füße besitzt. Letztere werden, auch nach oben verlängert, woran alsdann noch Winkel abgebogen werden, um Viktor Meyersche Trichter aufsetzen zu können. Zur Erwärmung genügt ein Mikro- oder Sparbrenner, für dessen Beobachtung in dem Mantel ein entsprechendes Loch angebracht ist; außerdem befindet sich unten für das bequeme Hineinstellen und Herausnehmen des Brenners ein passender Schlitz. Diese Wasserbäder besitzen den Vorteil, daß man auch bei offenen Fenstern, in zugigen Laboratorien u. s. w. stets eine gleichmäßige Erwärmung des Bades bewirken kann, wozu noch eine beträchtliche Gasersparnis tritt. Die Anfertigung dieser Neuheit in den verschiedensten Formen hat die Firma L. Hormuth in Heidelberg, Fabrik chemischer Apparate, übernommen [1]).

Kolonnenwasserbäder aus emailliertem Eisenblech nach H. Wislicenus und H. Sertz [2]). Wasserbäder aus emailliertem Eisenblech haben viele Vorzüge vor gußeisernen und kupfernen, die stets Staub und Krusten von Metalloxyden und Salzen absondern und in Abzügen, in welchen Säuren abgedampft werden, ungeeignet sind. Die wohlfeilen Geräte nach Art der Küchengeschirre empfehlen sich durch rasches Anheizen, durch Sauberkeit für analytische Laboratorien und Haltbarkeit gegen Säuren. Auch emaillierte Ringe halten gut aus bei schonender Handhabung. Durch direkte Verbindung mit Schlauch und Ligatur stellt man die Einzelbäder zu Kolonnenwasserbädern zusammen, deren sämtliche Bassins durch einen Niveauregler konstant erhalten werden. Die tubulierten Wasserbäder bilden zusammengesetzt gleichzeitig ein Zirkulationsheizsystem, so daß dann unter Umständen eine einzige Flamme unter einem Bassin mehrere Bäder heiß hält oder Sparflammen unter den übrigen genügen. Die Apparate sind durch Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen.

Schutzaufsatz aus Porzellan auf Wasserbäder nach H. Mehring [3]). Der neue Aufsatz hat die Form einer Lampenkuppel bezw. eines Trichters mit umgebogener, kurzer Pfeife. Er trägt innen drei Knaggen, die gestatten, den Aufsatz auf Abdampfschalen verschiedener Größe zu setzen, ohne ein Stativ zu benutzen. Seine Knaggen lassen ihn hoch genug über der Schale stehen, sodaß genügend Luft von unten herzutreten kann, um die Dämpfe nach oben hinauszuführen. Die weite obere Öffnung ist seitwärts gebogen, sodaß von oben kein Staub in den Apparat fallen kann. Außerdem erlaubt diese Konstruktion ein Anschließen an eine in die Wand eingebrachte Abzugsöffnung. Vor gläsernen Apparaten soll der vorliegende Aufsatz den Vorteil größerer Haltbarkeit haben. Dargestellt wird er von der Porzellan-Manufaktur W. Haldenwanger, Charlottenburg.

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 843, Abbild. 2) Chem.-Ztg. 1903, 1206; d. Pharm. Ztg. 1903, 1049, Abbild. 3) Chem.-Ztg. 1903, 636.

Einen *neuen Apparat zur Darstellung reiner Gase* beschrieb H. Moissan[1]).

Ein *dreifach wirkendes Gaswasch- und Gasabsorptionsgefäß* empfahl C. Glatzel[2]). Dasselbe wird von der Firma A. Eberhard vorm. R. Nippe in Berlin NW. 40 geliefert.

Eine *neue Absorptionspipette* wurde von E. H. Wikander[3]) empfohlen.

Ein *neues Absorptionsgefäß* zum gasanalytischen Apparat nach Orsat (D. R. G. M. Nr. 181410) empfahl Friedrich Reidiger[4]). Die allseitig bekannte bisherige Form des Absorptionsgefäßes zum Orsat-Apparat hat den Nachteil, daß das zu untersuchende Gasgemisch nur mit der Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommt, dieselbe also nicht durchdringt. Infolgedessen erfolgt die Absorption des jeweilig zu bestimmenden Gases nur langsam. Die Analyse wird zeitraubend, unbequem und läßt an Genauigkeit viel zu wünschen übrig. Diesen Übelständen ist durch das neue Absorptionsgefäß nach Möglichkeit abgeholfen. Dasselbe ist gekennzeichnet durch einen Zweiweghahn und eine als Gaseinführungsrohr dienende, bis auf den Boden des Gefäßes reichende Kapillare. Diese beiden Neuerungen gestatten es, das Gasgemisch bei entsprechender Hahnstellung durch die absorbierende Flüssigkeit aufsteigen zu lassen, wodurch eine höchst innige Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit erreicht wird. Bei umgekehrter Hahnstellung wird das als Rest verbliebene Gasgemisch in den Meßbehälter des Orsat-Apparates zurückgesaugt und der Vorgang kann nach Bedürfnis wiederholt werden, bis das Resultat konstant bleibt. Die Dimensionen des neuen Absorptionsgefäßes sind so gehalten, daß dasselbe ohne weiteres in jeden beliebigen Orsat-Apparat eingesetzt werden kann. Bezugsquelle: C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn.

Einen Apparat zum Erhitzen im Gasstrome bei beliebiger Temperatur hat Franz Henle[5]) konstruiert. In einen zweifach tubulierten Kolben von etwa 1 l Inhalt wird ein weites, rechtwinklig gebogenes, im abwärts führenden Teil zweckmäßig verengtes Glasrohr eingeführt (und gedichtet), das zur Aufnahme von Schiffchen dient. Der Kolben wird mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden Flüssigkeit beschickt. Der Apparat gestattet die Verwendung eines beliebigen Gasstromes; bei einseitigem Verschluß läßt sich auch Vakuum herstellen. Das beim Erhitzen abgespaltene Produkt kann man in einer Vorlage auffangen. Der Apparat erwies sich als gut geeignet zur Bestimmung von Gewichtsverlusten bei luftempfindlichen Stoffen, zumal wenn der Rückstand analysiert werden sollte.

Einen *neuen Kohlensäurebestimmungsapparat* empfahl E. Dowzard[6]). Der Apparat zeichnet sich dadurch aus, daß er eine mehrfache Trocknung der Kohlensäure und einfache Handhabung gestattet, wenn es sich darum handelt, Kohlensäure durch Gewichtsverlust zu bestimmen, und gibt genaue Resultate.

Neue *Kaliapparate* zur Bestimmung der Kohlensäure bei organischen Elementaranalysen werden von der Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn a. Rh. in den Handel gebracht[7]).

Eine neue Form der Kaliröhre empfahl J. N. Tervet[8]). Bei dieser Form des Kaliapparates bringt der Gasstrom die Kalilauge zur Zirkulation durch den ganzen Apparat. Gleichzeitig werden Gas und Absorptionsflüssigkeit in so innige Berührung miteinander gebracht, daß die Absorption

1) Chem. Centralbl. 1903, II. 755; d. Pharm. Ztg. 1903, 844, Abbild. 2) Pharm. Ztg. 1903, 912, Abbild. 3) Chem.-Ztg. 1903, 845; d. Pharm. Ztg. 1903, 843, Abbild. 4) Pharm. Ztg. 1903, 486, Abbild. 5) Chem.-Ztg. 1903, 813; d. Pharm. Ztg. 1903, 746, Abbild. 6) Chem. Centralbl. 1903, II. 142; d. Pharm. Ztg. 1903, 627, Abbild. 7) Pharm. Centralh. 1903, 851, Abbild. 8) D. Mech.-Ztg. 1903, Nr. 7, Pharm. Ztg. 1903, 288, Abbild.

äußerst energisch verläuft und somit die Zeit einer Verbrennung in schätzenswerter Weise abgekürzt werden kann. Der Apparat wird von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin hergestellt und auch mit unmittelbar angeschmolzenem Chlorcalciumrohr geliefert.

Azotometer von Jolles-Göckel[1]). Zur quantitativen volumetrischen Bestimmung des Harnstoffes, der Harnsäure etc. eignet sich das Azotometer von Jolles-Göckel ganz besonders. Der Apparat zeichnet sich durch seine einfache und zweckentsprechende Konstruktion aus und kann auch zu anderen gasvolumetrischen Arbeiten verwendet werden.

Ein kombiniertes Spritz- und Gaswaschrohr brachte die Firma A. Emter[2]) in Berlin in den Handel.

Neuerung an Spritzflaschen nach Stiebel[3]). Die vorgeschlagene Veränderung an der Form der Spritzflasche hat den Zweck, das besonders bei analytischen Arbeiten lästige Abtropfen von der Spitze, nachdem man aufgehört hat zu blasen, unmöglich zu machen. Die Ausflußröhre wird unmittelbar nach Austritt aus dem Stopfen zuerst etwa um 135° gegen das Steigrohr nach oben gebogen, dann $^1/_4$—$^1/_2$ cm vor der engen Mündung nach unten. Man formt die Ausflußöffnung so, daß der nach unten gerichtete Schenkel schon ziemlich eng ist, so daß die dünne und kurze Wassersäule nach beendetem Blasen darin zurückbleibt und von der im Steigrohre vorhandenen Wassersäule zurückgezogen wird. Wenn es sich darum handelt, daß die Ausflußöffnung sich in derselben Höhe befindet wie bei der gewöhnlichen Form der Spritzflaschen, so kann dies durch die Verwendung einer Flasche mit seitlichem Tubus erreicht werden. Diese Spritzflaschen liefert die Firma L. Hormuth-Heidelberg.

Neuer Rückfluß- und Destillationskühler. Der neue Kühler unterscheidet sich von ähnlichen durch seinen großen Kühlraum und durch das diagonal gegenüberstehende Eintritts- und Abflußrohr. Er besteht aus dem inneren Kühlraum und aus dem Mantel mit den Röhren für Eintritt und Austritt des Kühlwassers. Der eintretende Dampf trifft eine große Kühlfläche, und die kondensierte Flüssigkeit kann ungehindert ab- oder zurückfließen. Der Kühler kann, weil seine Leistung vorzüglich ist, in kürzester Form angewandt werden. Seine Ausführung aus Glas erlaubt die größtmögliche Festigkeit, da der Mantel und die Ein- und Austrittsöffnung aus dickem Glase hergestellt sind. Durch die gewählte Form ist der Kühler leicht zu reinigen. Die Herstellung des Kühlers ist der Firma Wagner & Munz in München durch D. R.-G.-M. Nr. 202886 geschützt[4]).

Destillations- und Rückflußkühler; von F. Allihn[5]). Im Jahre 1886 beschrieb Verf. einen Rückflußkühler, dessen Kühlrohr an mehreren Stellen kugelförmig erweitert war. Um den Kühler auch zur Destillation verwenden zu können, hat Verf. neuerdings in eine der Endkugeln ein kurzes Rohr einschmelzen lassen, wodurch das Zurückfließen der kondensierten Flüssigkeit in den Kolben verhindert wird. Das Destillat wird durch das schräg angeordnete seitliche Rohr, das von der betreffenden Kugel ausgeht und durch das Mantelrohr geführt ist, nach außen abgeleitet. Soll der Kühler als Rückflußkühler gebraucht werden, so wird er in umgekehrter Stellung auf dem Kolben angebracht. Beim Gebrauch des Apparates als Destillationskühler ist folgender Umstand zu beachten. Wenn das Glasrohr oder der Schlauch, der das Destillat an die zu dessen Aufnahme bestimmte Stelle leitet, nicht unter der Flüssigkeit mündet, so macht sich infolge der Erwärmung des Kühlrohres ein aufsteigender Luftstrom in diesem bemerkbar, wodurch ein kleiner Teil des Dampfes oben aus dem Kühler entweicht und so der Kondensation entzogen wird. Um dies zu verhindern, empfiehlt es sich, die obere Öffnung des Kühlrohrs durch einen

1) Apoth.-Ztg. 1903, 830, Abbild. 2) Pharm. Ztg. 1903, 745, Abbild.
3) Chem.-Ztg. 1903, 435; d. Pharm. Ztg. 1903, 486, Abbild.
4) Pharm. Ztg. 1903, 991, Abbild.
5) Chem.-Ztg. 1903, 301; d. Apoth.-Ztg. 1903, 272, Abbild.

Stopfen zu verschließen. Der Kühler wird von Warmbrunn, Quilitz & Co. hergestellt.

Schutztrichter zum Liebigschen Kühler; von F. Wiedmann [1]). Kocht man Flüssigkeiten längere Zeit am Rückflußkühler, so ist sehr häufig durch das an der Außenseite der kalten Glaswandungen des Liebigschen Kühlers sich kondensierende und nach abwärts tropfende Wasser eine langsame Durchfeuchtung der zur Anpassung von Kolben, Extraktionsapparat u. s. w. verwendeten Dichtungsmaterialien, oft auch der zu extrahierenden oder erhitzenden Objekte, nicht zuletzt ein Springen der heißen Kolben bei plötzlich auffallenden Wassertropfen zu befürchten. Um dies zu verhindern, bindet man um die Destillationsröhre Wasser aufsaugende Körper, von denen jedoch auch bald das Wasser abtropft. An Stelle der aufsaugenden Körper empfiehlt Verf. einen Pulvertrichter aus Glas mit entsprechend weiter, jedoch kurzer Auslaufröhre zu nehmen, die mittels eines Gummischlauchstückes an den unteren Teil der Destillationsröhre des Liebigschen Kühlers gedichtet werden kann. In der seitlichen Wandung des Trichters ist ein Ablaufröhrchen angebracht, aus der das abtropfende Wasser mit Hilfe eines Gummischlauches abgeleitet wird.

Neuer verstellbarer Kühlerhalter nach Dr. Lendrich (D. R.-G.-M. No. 198543). Dieser verstellbare Kühlerhalter, welcher für Rückflußkühler und besonders für kurze Intensivkühler bestimmt ist, unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen dadurch, daß eine Klammerung des Kühlers nicht stattfindet, der Kühler vielmehr frei auf dem verstellbaren Tellerfuß ruht und von der Führungsgabel in vertikaler Richtung gehalten wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, das mit dem Kühler verbundene Gefäß bei Bedarf ohne weiteres zu heben oder wirbelnd zu bewegen. Ferner kann durch den verstellbaren Tellerfuß der Kühler resp. das damit verbundene Gefäß leicht in eine andere gewünschte Lage, z. B. im Wasserbade oder auf offenem Feuer, gebracht werden. Infolge der kompendiösen Form des Kühlerhalters ist derselbe besonders da mit Vorteil zu verwenden, wo es sich um Massenarbeiten handelt. Der Apparat wird von Emil Dittmar & Vierth, Hamburg 15, in den Handel gebracht [2]).

Ein neuer Vorstoß für fraktionierte Vakuumdestillation wurde von H. Pauly [3]) empfohlen.

Ein neuer Extraktionsapparat nach W. Pip [4]) dient zur Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther oder sonstigen spezifisch leichten Solventien. In einem Rundkolben wird der Äther verdampft. Derselbe gelangt in Dampfform in ein Rohr, welches in den mittleren Tubus des Extraktionsgefäßes mündet, tritt hier in die zu extrahierende Flüssigkeit ein, wird in dieser kondensiert und steigt, durch eine lose eingelegte perforierte Porzellanplatte feinstens zerteilt, in Tropfenform hoch Der sich oben sammelnde und mit extrahierter Substanz beladene Äther wird durch das schräge Überlaufrohr dem Kolben wieder zugeführt, so daß nach genügend langer Fortführung dieses Kreisprozesses die gesamte ätherlösliche Substanz in den Rundkolben übergegangen ist. Der Apparat gestattet die Anwendung und das mühelose Auswechseln jedes beliebigen Kolbens und extrahiert quantitativ, da der Ätherdampf dem tiefsten Punkte der Flüssigkeit zugeführt wird. Ein Verstopfen des hierzu dienenden weiten Rohres ist so gut wie ausgeschlossen. Der Deckelstopfen trägt das Kühlrohr und kann ohne Unterbrechung der Extraktion samt diesem vorübergehend herausgehoben werden, wodurch die Lauge jederzeit zugänglich ist. Weder hierzu noch zum Abnehmen des Kolbens bedarf es eines Lösens der Röhrenverbindung. Da bei dieser die Schenkel des verbindenden ∩-Rohres ca. 2 cm tief in die zu verbindenden Röhren eintauchen, können die übergeschobenen Schlauchstücke nie mit flüssigem Äther in Berührung kommen. Es ist somit jede

1) Chem.-Ztg. 1903, 1206. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 491, Abbild.
3) Chem.-Ztg. 1903, 729; Pharm. Ztg. 1903, 626, Abbild.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 657, Pharm. Ztg. 1903, 626, Abbild.

Verunreinigung des Extraktes völlig ausgeschlossen. Das schräge Überlaufrohr läßt sich durch Verschieben für jede gewünschte Überlaufhöhe darstellen. Der Apparat arbeitet nach richtiger Einstellung der Heizung ohne jede Aufsicht und liefert auch von den schwerst löslichen Substanzen in kürzester Zeit einen quantitativen Auszug in jeder, auch der kleinsten gewünschten Äthermenge. Er wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., gefertigt.

Ein neuer Extraktionsapparat ist von Radermacher[1]) konstruiert und von Kähler & Martini, Berlin zu beziehen. Die Hauptänderung gegenüber dem Soxhlet'schen Apparate besteht darin, daß statt des Dampfzuleitungsrohres ein äußerer Mantel vorhanden ist, der oben durch mehrere Öffnungen mit dem Gefäße für die Extraktionshülse und dem Kühler in Verbindung steht. Dadurch wird einerseits erreicht, daß die Extraktion bei höherer Temperatur, d. h. nur wenige Grade unter dem Siedepunkte des Lösungsmittels, stattfindet und daher schneller geht, andererseits ist das zerbrechliche Abflußrohr geschützt.

W. Büttner[2]) gab den von ihm früher konstruierten *Extraktionsapparat* eine neue Form. Derselbe besteht aus drei einzelnen, daher jederzeit wieder ergänzbaren Teilen und zwar 1. aus einem kölbchenartigen Destillationsgefäß, welches zugleich als Sammel- und Wägegefäß für die abgeheberten Extrakte dient; 2. aus einem in dasselbe einsetzbaren, cylindrischen Extraktionsgefäß und 3. aus einem in letzteres einzuhängenden kapillaren Heberrohr. Auf die Wirkung der Kapillarität, wonach die Flüssigkeit im Heberchen stets höher stehen muß als im Extraktionsgefäß beruht das selbsttätige Arbeiten des Apparates, d. h. das sich immer wiederholende Abhebern des Extraktes aus dem Extraktionsgefäße, sobald sich dasselbe bis zum Rande gefüllt hat. Der Apparat wird von der Firma Carl Wiegand Dresden N. Hauptstr. 32 geliefert.

Eine *Heizvorrichtung für Extraktionsapparate* wurde von A. Buss[3]) zur Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel konstruiert. Da bei den meisten Extraktionsapparaten die Temperatur im Extraktionsraume weit unter dem Siedepunkte des Lösungsmittels bleibt, so wird ein Soxhlet-Apparat durch den Boden eines Blechgefäßes geführt, welches in bekannter Weise mit der Vorrichtung für konstantes Niveau eingerichtet ist. Diesen Heizmantel füllt man mit verdünntem Glyzerin, das auch durch das nahe am Boden angebrachte Rohr in ein zweites Blechgefäß eintritt, und erhitzt es mittels eines Ringbrenners zum Sieden. Aus einem umgestürzten Kolben wird das verdampfte Wasser automatisch ersetzt, und die Temperatur läßt sich mit Leichtigkeit auf 108° dauernd erhalten. Für die Entleerung ist am Boden des Heizmantels ein kleiner Hahn angebracht zum Ablassen des Glyzerinwassers. Für Lösungsmittel mit Siedepunkten unter 100° genügt als Heizflüssigkeit natürlich Wasser, und es läßt sich auch hier die Temperatur leicht so einstellen, daß Extraktionen, die sonst Tage dauern, in wenigen Stunden beendet sind. Während diese Heizvorrichtung für Soxhlet-Apparate bis zu 500 ccm Inhalt ausreicht, lassen sich größere Mengen Substanz mit einem Apparate ausziehen, welcher aus einem inneren Extraktionsgefäße aus verbleitem Eisen von ein oder mehreren Litern Fassungsraum mit Dampf- und Ablaufrohr aus Kupfer besteht Der Deckel, in dessen Tubus der Rückflußkühler eingesetzt ist, wird durch vier kräftige Schrauben aufgepreßt, wobei sich der Rand des Gefäßes in eine mit Blei ausgefütterte Rinne des Deckels einpreßt. Das Ganze steht in einem äußeren Heizgefäße, durch dessen Boden Dampf- und Ablaufrohr führen. Um nur eine Bohrung im Stopfen des Siedegefäßes zu haben, sind die beiden Rohre in ein drittes, etwas weiteres, eingelötet. Die Erhitzung des mit Paraffin beschickten Heizmantels wird durch einen Bunsenbrenner bewirkt, der ebenso wie die übrigen Klammern an dem entsprechend kon-

1) Chem.-Ztg. 1902, 1177. 2) Pharm. Centralb. 1903, 651, Abbild.
3) Chem.-Ztg. 1903, 812, Apoth.-Ztg. 1903, 616, Abbild.

struierten Dreifuße angebracht wird. — Herstellung und Vertrieb sämtlicher Apparate hat die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., übernommen.

Schnellfiltrierapparat nennt H. Alcock[1]) eine kleine Vorrichtung, die es gleichzeitig gestattet, die Waschflüssigkeit zu messen. Ein Trichter ist mittels eines dicken Kautschukschlauches in eine graduierte Röhre fest eingesetzt, in der man, nachdem ein gewisses Quantum Filtrat durchgelaufen ist, durch Ablassen desselben einen luftverdünnten Raum herstellen kann.

Rapid-Analysentrichter; von A. Gwiggner[2]). Das Abflußrohr dieses Trichters wird als längeres Kapillarrohr ausgebildet, was bewirkt, daß das Abflußrohr beim Filtrieren immer vollständig mit Flüssigkeit erfüllt ist im Gegensatze zu Abflußröhren mit größerer lichter Weite, bei denen der Flüssigkeitsfaden sehr leicht reißt und die infolgedessen auftretenden Luftblasen den Abfluß bedeutend verlangsamen. Das Kapillarrohr wirkt saugend auf die im Trichter befindliche Flüssigkeit. An der Übergangsstelle vom Trichter zum Kapillarrohr befindet sich ferner ein Ansatz, der im Durchmesser etwas weiter ist als das Abflußrohr. Diese Erweiterung dient einerseits dazu, einen guten Übergang vom Trichter zum Kapillarrohr und andererseits Platz für die Spitze des Filtrierkegels zu schaffen.

Heißwassertrichter. Eine Verbesserung an Heißwassertrichtern besteht darin, daß dieselben nur zwei wagerechte Füße haben, während der als dritter Fuß geltende Stutzen zugleich zur Erwärmung dient, was den Vorteil bietet, daß man solche Heißwassertrichter auf Dreifüße, Kochringe, an Stative u. s. w. bequem aufsetzen und dazu ein beliebig großes Gefäß unterstellen kann; außerdem nehmen dieselben nicht viel Platz weg. Für leicht brennbare Stoffe werden dieselben mit Schlauchspitzen für Dampfleitungen versehen. Die Firma L. Hormuth in Heidelberg liefert die Trichter in allen Größen und Metallen[3]).

Neuer Scheidetrichter; von E. Thon[4]). Dem neuen Modell eines Scheidetrichters liegt die Absicht zu Grunde, den im üblichen Scheidetrichter vorhandenen seitlichen Querhahn und die durch ihn bedingten Übelstände zu beseitigen. Das Lockerwerden oder gar Herausfallen des Hahnes bei Erschütterungen und die Unbequemlichkeit der Handhabung beim Einsetzen oder Ausheben, die es nicht selten vorkommen läßt, daß der Hahn am Stativring abgestoßen wird, sind lästige Fehler der alten Konstruktion. Der neue Scheidetrichter führt den Hahn, der am oberen Tubus und im Ansatzrohre gleichzeitig eingeschliffen ist, von oben her ein. Das Hahnküken ist hohl und gestattet durch sein Inneres das Eingießen der Flüssigkeiten in den Trichter. Nach Verschluß des Hahnes mit einem eingeschliffenen Glasstopfen ist der Apparat gebrauchsfertig. Das Ablassen der Flüssigkeit wird, nachdem der Glasstopfen abgenommen ist, reguliert durch Drehung des Hahnes mit Hilfe des Ringes am oberen Ende bis zur Koinzidenz einer Einbuchtung im unteren Schliff, der eine Ausbuchtung in der Trichterwandung gegenübersteht. Ein Luftloch im oberen Teile des Hahnes ermöglicht das gleichmäßige Abfließen der Flüssigkeit. Die Vorteile des neuen Modells sind der Hauptsache nach folgende: 1. Das Lockern oder Herausfallen des Hahnes bei Erschütterungen ist ausgeschlossen. 2. Die Trennung der Flüssigkeiten erfolgt quantitativ, da der lästige unvermeidliche Verlust durch das Zurückbleiben von etwas Flüssigkeit in der Durchbohrung des Querhahns des alten Modells aufgehoben ist. 3. Der innere Hahn bietet beim Schütteln einen zur guten Durchmischung höchst geeigneten Widerstand. 4. Der Trichter kann bequem und gefahrlos mit einer Hand bedient werden. Der Apparat wird von der Firma Max

---

1) Pharm. Journ. 1902, Nr. 1695; Pharm. Ztg. 1903, 129, Abbild.
2) Chem.-Ztg. 1903, 889. 3) Pharm. Ztg. 1903, 843, Abbild.
4) Chem.-Ztg. 1903, 796, Abbild.

Kaehler & Martini, Berlin W., in zwei Größen zu 1/2 und 1 l in den Handel gebracht.

Scheidetrichter mit Bürette für Fett- und Seifenanalysen nach Ed. Donath[1]). Der eigentliche Scheidetrichter faßt 150 ccm und ist mit zwei Marken versehen, um je ein Drittel des Inhaltes abmessend ausfließen lassen zu können. Die Bürette, in der sich nach dem Ausschütten die Äther- oder Petroleumätherlösung ansammelt, hat einen Durchmesser von 2,5 cm und ist von 0—50 ccm in einzelne Kubikzentimeter geteilt. Aus derselben kann durch das etwas über Marke 50 entsprechend angesetzte Hahnrohr mit sehr engem Röhrchen entweder die ganze Lösung unter Nachspülen mit etwas Äther oder ein aliquoter Teil abgelassen werden, ohne daß etwas von der wässerigen Lösung mitgeht. Will man auch Teile der wässerigen Lösung für quantitative Bestimmungen genauer abmessen, als dies bei der Weite des eigentlichen Scheidetrichters möglich ist, so kann man diesen noch in drei Teile zerlegen, so daß je 50 ccm mittels der an den Rohrstücken zwischen den einzelnen Kugeln angebrachten Marken genauer abgemessen werden können.

Einen *Apparat zum selbsttätigen Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter* empfahl Kaplan[2]). Derselbe ist zum Musterschutz angemeldet und wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz und Co., Berlin C. geliefert.

Ebenfalls empfahl H. Schumacher[3]) einen *Apparat zum selbsttätigen Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter*. Derselbe besitzt die Vorteile, daß niemals neue Flüssigkeit auf das Filter kommt, bevor es leer gelaufen ist, und daß sich die Waschflüssigkeit durch eine Bunsenflamme vorwärmen läßt. Die Fabrikation des Apparates hat die Firma Schreiber in Frauenwald übernommen.

Eine verbesserte Balkenform für chemische Wagen. Um das die Empfindlichkeit unangenehm beeinflussende Durchbiegen des Wagebalkens auf ein Minimum zu beschränken, hat die feinmechanische Werkstätte von G. Hartner[4]) in Ebingen eine Verbesserung an den Wagebalken der von ihr hergestellten Analysenwagen angebracht, die darin besteht, daß die Balken nach oben und unten durch Versteifungsstreben gestützt werden, wodurch eine nahezu absolute Starrheit des Balkens und eine sich gleichbleibende Empfindlichkeit der Wage bis zur doppelten Belastung erreicht wird. Die von der Normal-Eichungskommission sehr günstig begutachtete Wage hat sich auch in der Praxis gut bewährt. Die Durchbiegung des Wagebalkens hat sich als unerheblich erwiesen, die Änderung der Empfindlichkeit bei zunehmender Belastung ist sehr gering. Die Konstanz der Wage ist eine gute, und bei gleicher Belastung erreichen die größten Abweichungen zweier Gleichgewichtslagen von ihrem Mittelwert im jetzigen Zustand der Wage den Betrag von 0,1 mg nicht.

Eine Mikrowage zur quantitativen Gewichtsanalyse sehr kleiner Substanzmengen haben W. Nernst und H. Riesenfeld[5]) angegeben. Dieselbe gleicht im Äußeren einer Torsionswage. Ein sehr feiner, 5 cm langer Quarzfaden ist zwischen den Zinken einer mit Stiel 16 cm hohen, vertikal stehenden Messinggabel horizontal gespannt. Darauf liegt der Wagebalken, eine 30 cm lange Glaskapillare von 0,5 mm Dicke, die mit Wasserglas am Quarzfaden befestigt ist. An dem kürzeren, 9 cm langen Arm ist ein Platinhäkchen eingeschmolzen, an dem die Wagschale hängt. Der lange Hebelarm ist rechtwinklig nach unten gebogen und endet in einen sehr feinen Zeiger, der über einer versilberten Glasskala (1 Skalenteil = 0,5 cmg), welche in 1/2 mm geteilt ist, spielt. Als Anschlag dient eine Messinggabel. Ein Platinreiter ist auf dem linken Arm mit Wasserglas befestigt und hält

1) Chem. Centralbl. 1903, I, 1433, Pharm. Ztg. 1903, 627, Abbild.
2) Chem.-Ztg. 1902, 1156; Pharm. Ztg. 1903, 129, Abbild.
3) Ebenda 1903, 1060, Pharm. Ztg. 1903, 992, Abbild.
4) Apoth.-Ztg. 1903, 243, Abbild.
5) Ber. d. D. Chem. Gesellsch. 36, 2086; Pharm. Ztg. 1903, 746, Abbild.

der Wagschale das Gegengewicht. Die Wagschale, Scheibe oder Tiegelchen aus 0,015 mm dicker Platinfolie wiegt ca. 20 mg. Ein durch Schrauben horizontal richtbarer Glaskasten dient zu ihrem Schutze. Bei der Eichung zeigte sich, daß die Empfindlichkeit während einer Bestimmung konstant ist, die Lage des Nullpunktes sich bisweilen verschiebt, die Proportionalität zwischen Ausschlag und Belastung um weniger als 0,2 p. c. Abweichung aufweist. Die Genauigkeit der Wage haben die Verfasser durch mehrere Versuche konstatiert.

Eine hydrostatische Zeigerwage zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper hat Kannegießer[1]) konstruiert. Sie ist der äußeren Form nach wie eine Briefwage gebaut und unterscheidet sich von dieser nur durch Hinzufügung eines auf der oberen Wagschale stehenden Tauchgefäßes, das bis zu einer bestimmten Marke mit Flüssigkeit gefüllt wird, und einer zweiten, an dem Hebelparallelogramme unten angebrachten Wagschale. Die Wage ist so eingerichtet, daß der Zeiger beim Aufsetzen des gefüllten Tauchgefäßes auf dem Nullpunkt der Skala steht und erst beim Eintauchen des zu wägenden Körpers einen Ausschlag anzeigt. Der Körper wird zunächst auf der unteren Wagschale gewogen und dann an einem Faden oder in einer durchlöcherten Schale, deren Auftrieb vorher bestimmt worden ist, an einem Stative in das Tauchgefäß eingehängt. Die Wage ist mannigfaltiger Anwendung fähig.

Aräometer mit mehrfacher Skala nach Ulrich[2]). Die Neuerung bei diesem Aräometer besteht darin, daß am unteren Ende des Körpers bezw. der Belastungskugel eine Glasöse geblasen ist. Um nun das Aräometer für schwerere und leichtere Flüssigkeiten benutzen zu können, werden bestimmte Belastungskörper aus Glas mit Quecksilber oder Schrot gefüllt in die Öse eingehängt. So können z. B. dem Instrumente zwei, auch drei solcher Belastungskörper beigegeben werden (je ein Belastungskörper für die entsprechende Skala bestimmt). Dementsprechend sind am Stengel zwei, drei, auch vier Skalen nebeneinander angeordnet, so daß ein Instrument für das spez. Gewicht 0,700 bis 1,000 durch Anhängen eines entsprechenden Belastungskörpers ohne weiteres auch für Flüssigkeiten vom spez. Gewicht 1,700—2,000 dienen kann. Ferner ist durch diese Belastung ermöglicht, die Skala eines Aräometers von bestimmtem Umfange auf zwei, auch drei Skalen des Instrumentes zu bringen; dadurch wird das Aräometer in seiner Länge reduziert, die Skala aber erweitert, was ein besseres Handhaben und sicheres Ableben gestattet. Das Instrument erhält hierdurch auch eine solide Form, gestattet leichtere Handhabung und erlaubt, daß die Teilung event. noch in Unterabteilungen gebracht werden kann. Ferner bietet das beschriebene Aräometer noch den Vorteil, daß ganze Sätze Aräometer auf die Hälfte, auch ein Drittel ihrer Zahl reduziert werden können, und zwar dadurch, daß durch entsprechende Belastungskörper aus Glas zwei, auch drei bisher im Gebrauch dem Satz angehörige Instrumente auf ein Instrument, in zwei bezw. drei Skalen nebeneinander im Stengel angeordnet, gebracht werden. Die vorstehend beschriebene Neuerung bezieht sich nicht nur auf Aräometer nach spezifischem Gewicht, sondern auch auf Aräometer nach Beaumé, Prozentaräometer, Alkoholometer u. s. w. Die Belastungsstücke, welche mit den entsprechenden Skalen zu korrespondieren haben, sind mit ihren Skalen gleich numeriert. Die verschiedenen Skalen nebeneinander können durch farbige Teilungen oder überhaupt farbig voneinander unterschieden werden. Dieses Aräometer, welches durch D. R.-G.-M. 201929 geschützt ist, wird mit und ohne Thermometer von der Thermometer- und Glasinstrumentenfabrik Julius Brückner & Co. in Ilmenau angefertigt.

Verbessertes Jolles-Göckelsches Urometer[3]). Das Instrument ist ein

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 35. 2) Pharm. Ztg. 1903, 627, Abbild.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 830, Abbild.

kleines Araeometer, das das spezifische Gewicht kleiner Harnmengen von 12—30 ccm mit Sicherheit und bequem zu bestimmen gestattet.

Für die Graduierung chemischer Meßgefäße sind die Beschlüsse der internationalen Kongresse noch unklar und haben überall große Verwirrung hervorgerufen. Nach Sachs[1]) empfehlen sich folgende Maßnahmen: I. Bei 4° C. im Vacuum graduierte Gefäße sind mit „4° Vacuum“ zu bezeichnen. Bestimmungen bei anderen Temperaturen und Luftdrucken sind entsprechend umzurechnen. II. Gemischte Graduierungen, z. B. für 4° C. bei 760 mm, sind unzulässig. III. Für die Praxis sind Graduierungen nach Mohr, und zwar für 20° C. bei 760 mm, in den Tropen für 30° C. bei 760 mm einzuführen und mit „20°“ oder „30°“ zu bezeichnen.

Einen *Meßapparat mit automatischer Einstellung des Nullpunktes* empfahl Zahn[2]). Der Apparat wird von der Firma C. Richter in Berlin N. Johanniterstr. geliefert.

Meniskus-Visier-Blende von Göckel[3]). Die aus schwarzgebeiztem Holz bestehende Visier- und Blendenvorrichtung dient zugleich der Vermeidung parallaktischer Fehler und der Verschärfung der Flüssigkeitsmenisken und macht bei einer Ablesegenauigkeit von 0,05 mm Höhe Spiegel, Schellbachstreifen, Schwimmer, Ringmarken und selbst Lupe und Fernrohr entbehrlich. Ein und dieselbe Blende klemmt selbsttätig an Meßröhren von 9—20 mm Durchmesser, ist also für Büretten aller Größen verwendbar. Die senkrecht zum Blendenausschnitt geführten Horizontalflächen können durch aufgeschraubte Metallscheiben nur in derselben Richtung geöffnet und geschlossen werden, so daß durch Visieren von Vorderkante auf Hinterkante ein genau senkrechtes Sehen auf die Bürettenaxe garantiert wird, Zum Ablesen bei auffallendem künstlichen Licht kann eine matte Glastafel angeschraubt werden. Die Meniskus-Visier-Blende ist gesetzlich geschützt worden (D. R.-G.-M.).

Einen neuen Bürettenhalter, der aus einem Stück hergestellt ist, hat sich K. Buschmann[4]) in Altenburg (S.-A.) schützen lassen (D. R.-G.-M. Nr. 207149). Die Festklemmung der Büretten im Halter und des Halters im Ständer wird durch die Federkraft eines Stahlbleches bewirkt. Dasselbe ist in der Mitte zu einer Bügelfeder ausgebogen. Die beiden Enden sind je 2mal geschlitzt und zu Klauen wechselweise aufgebogen Das Öffnen derselben erfolgt durch Druck auf einen Bügel und einen Knopf, wodurch das seitliche Einschieben der Büretten leicht ermöglicht wird. Am Ständer befestigt man den Apparat mittels einer Bügelfeder. Bezugsquelle: Ingenieur A. Miller, Berlin NW., Schumannstr. 9.

Mensuren, Mischzylinder u. s. w. aus Glas mit unverwischbarer Einteilung. Bei den geätzten Meß- und Mischgefäßen aus Glas wird die Ablesung des Inhaltes dadurch oft erschwert, daß die Marken vielfach verwischen. Nach einem neuen Verfahren der Firma Wachenfeld & Schwarzschild[5]) in Kassel wird die tief eingeätzte Einteilung mit einer säurebeständigen farbigen Emaille eingerieben und die der Einteilung gegenüber liegende Seite des Zylinders mit einem andersfarbigen Emaillestreifen versehen. Die Emaille, im Muffelofen eingebrannt, ist unverwischbar und die Einteilung leicht abzulesen. Die Vorrichtung ist unter D. R.-G.-M. 190190 gesetzlich geschützt.

Eine automatische Meßpipette (D. R.-G.-M. 203275) wird von der Firma Georg Schmidt & v. d. Eltz[6]), Schmiedefeld in Thür., geliefert.

Eine *automatische Pipette* nach Göckel[7]) (D. R.-G.-M.) ist in die Standflasche eingeschliffen, so daß Stative und Konsolen entbehrlich werden und der Standort des Apparates jederzeit leicht geändert werden kann. Bei

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 225. 2) Mitt. d. Prüfungsanst. f. Wasservers. 1902, 1; Pharm. Ztg. 1903, 79, Abbild. 3) Apoth.-Ztg. 1903, 829. Abbild. 4) Pharm. Ztg. 1903, 842, Abbild. 5) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 33. 6) Pharm. Ztg. 1903, 843, Abbild. 7) Apoth.-Ztg. 1903, 830, Abbild.

den bisherigen Konstruktionen war das Heberrohr mit dem Pipettenkörper fest verschmolzen, so daß es technisch unmöglich war, diesem genau einen bestimmten Inhalt zu geben. Solches wird nun bei dem neuen Apparat durch ein verstellbares Heberrohr erreicht, das man an einer Skala z. B. auf genau 25 ccm einstellen kann. Diese Anordnung bietet noch den weiteren Vorteil, daß an Stelle des Vollpipettenkörpers auch ein bürettenartig geteilter Körper angebracht werden kann, so daß mit ein und demselben Apparat jedes beliebige Volumen innerhalb eines bestimmten Fassungsraumes z. B. zwischen 10 und 20 ccm automatisch abgemessen werden kann. Der automatische Apparat wird für jeden gewünschten Inhalt des Pipetten- und Bürettenkörpers, sowie der Standflasche gefertigt.

Automatische Bürette nach Göckel[1]), in eine Standflasche eingeschliffen. Das Steigrohr ist nicht, wie vielfach üblich, innerhalb der Bürette, sondern möglichst dicht an der Außenwandung angebracht. Hierdurch ist eine genauere Justierung und Gebrauchsfähigkeit als bei Büretten mit Innenrohr möglich. Letzteres ist schwer genau axial einzuschmelzen, führt leicht Schwingungen aus und verzerrt den Meniskus. Die Bürette eignet sich namentlich zum Titrieren mit Flüssigkeiten, die vor der Luft geschützt werden sollen.

Eine *Heberpipette* wurde von A. Gawalowski[2]) empfohlen. Dieselbe besitzt die Form einer Vollpipette mit extra langem, dreimal knieförmig gebogenem Ablaufrohr, welches in dieser Anordnung als Heber wirkt.

Eine Normaltropfpipette (D. R.-G.-M. 42 l, Nr. 205832) hat Eschbaum[3]) konstruiert und im Zusammenhange mit seinen Arbeiten über Tropfengewichte beschrieben. Dieselbe ist nur für den Gebrauch des Apothekers und zu wissenschaftlichen Zwecken, nicht als Tropfglas für den Patienten bestimmt. Sie ist für die von dem vorjährigen Kongreß in Brüssoals internationale Norm anerkannte Abtropffläche von 3 mm eingerichtel und soll dazu dienen, eine exakte Tropfendosierung in Offizin und Laborattorium der Apotheken herbeizuführen.

Bürettenartige Zentrifugengläser empfahl C. Klieneberger[4]) überall dort anzuwenden, wo es sich darum handelt, nur geringe Mengen von Ausscheidungen möglichst unverdünnt zu untersuchen. Die Erfahrung hat ergeben, daß die konische Form, eine Glashahnbohrung von $^5/_4$ mm, herabgehend bis etwa $^3/_4$ mm, und eine Auslaufbohrung von 0,5 bis etwa 0,3 mm am zweckmäßigsten sind. Diese Gläser werden durch Auskochen gereinigt, getrocknet (speziell die Bohrung des Glashahnes muß trocken sein) und gefüllt, bei hoher Füllung aber mittels Stopfen geschlossen. Zur Vermeidung der Glasreibung ist es zweckmäßig, die rauhen Innenteile des Glashahnes leicht einzufetten. Nach dem Zentrifugieren wird ev. der aufgesetzte Stopfen entfernt und durch vorsichtige Drehung des Hahnes der Bodensatz tropfenweise abgelassen. Es empfiehlt sich auch, den Stopfenverschluß beizubehalten und durch leichte Drehung des Glashahnes das Lumen des konischen Hauptteiles und der Hauptbohrung einander so weit zu nähern, daß der Druck auf den Stopfen genügt, um einen oder mehrere Tropfen auf den oder die Objektträger zu entleeren. Statt des Stopfenverschlusses kann auch Verschluß durch eine Gummikappe erzielt werden. Der Überdruck ist damit leichter zu regulieren. Bei einiger Übung und richtiger Stellung des Bürettenhahnes gelingt es leicht, stets nur einen und zwar gewissermaßen den untersten Tropfen auszupressen. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen gewinnt man hiermit einen für Zählungen z. B. von Zylindern u. s. w. einigermaßen genauen Maßstab. Diese konischen Büretten eignen sich jedoch nicht für trübe, an und für sich sehr sedimentreiche Flüssigkeiten, weil das ausgepreßte Sediment zu massig wird. Sie werden durch Leop. Schmidt & Cie. in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht.

1) Apoth.-Ztg. 1903, 830, Abbild. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, Heft 1; d. Pharm. Ztg. 1903, 129, Abbild. 3) Pharm. Ztg. 1903, 645.
4) Münch. Med. Wschr. 1903, No. 42; d. Pharm. Ztg. 1903, 912, Abbild.

Pyknometer von C. N. Riiber-Christiania. Dieser von Göckel[1]) dargestellte Apparat besteht aus drei Teilen, einem mit genau geprüftem Thermometer versehenen ca. 70 ccm fassenden Kölbchen, dem pipettenartig geformten Pyknometer und dem Taragewicht des Pyknometers. Letzteres hat genau das gleiche Gewicht und Volumen wie das mit Wasser bis zur Marke gefüllte Pyknometer und ist aus Glas gefertigt. Die Anwendung dieser Vorrichtungen, für die Gebrauchsanweisungen von der Firma bezogen werden können, besteht kurz in folgenden Handreichungen. Das Kölbchen wird mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt, durch Abkühlen oder Erwärmen auf 15° C. gebracht, und alsdann das Pyknometer mit Hilfe eines Schlauches durch Aussaugen bis zur Marke gefüllt und wagerecht auf den Füßchen ruhend gewogen, wobei das Taragewicht auf die andere Schale der Wage gestellt wird. Der Apparat ist besonders für ganz genaue Bestimmungen bestimmt und geeignet.

Vorrichtung, um Standgefäße luftdicht zu verschließen. D. R.-P. Nr. 129470 und 129993 von J. Traube in Berlin und M. E. Anderssen[2]) in Gothenburg, Schweden. Diese Vorrichtung zum luftdichten Verschluß von Standgefäßen besteht darin, daß der Stöpsel oder Flaschenhals eine ringförmige Rille besitzt, die mit der Außenluft durch Kanäle in Verbindung steht, um durch diese Kanäle eine Sperrflüssigkeit in die ringförmige Rille einzuführen. Zu demselben Zweck kann auch am unteren Teile des Gefäßhalses eine Ausbuchtung angeordnet sein, die je nach der Stöpselstellung in und außer Verbindung mit einer am Stöpselumfang befindlichen schrägen Rille gebracht werden kann, welche mittels zweier Kanäle mit der Sperrflüssigkeit gefüllt wird. Die Kanäle können für den Transport mit Stöpseln abgeschlossen werden.

Ein *Tropfaufsatz für Standgefäße* wurde von Strauß[3]) empfohlen.

Medizingläser mit eingebranntem Emailleschild empfahl G. Greuel[4]) für im Anbruch leicht dem Verderben ausgesetzte Präparate, wie Infusum Sennae comp. und Sirupe. Auf dieselben wird mit Dr. Schweissingers Glastinte (Dresden, Johannisapotheke) die Signatur geschrieben und sind die getrockneten Schriftzüge sehr widerstandsfähig gegen verschiedene Chemikalien. Um dieselben durch neue zu ersetzen, werden sie einfach mit einem Messer abgekratzt. Von Henée u. Cayenz in Karlsruhe werden dieselben preiswert geliefert und kosten außer dem Preis für das Glas 10 Pfennig pro Schild.

Selbsttätiger Verschluß für Ätherflaschen. Um jede Berührung des zu Narkosezwecken gebrauchten Äthers mit der Luft zu verhindern, hat A. Kurrer[5]) einen selbsttätigen Ätherflaschenverschluß konstruiert, der sich sowohl auf die Flaschen mit 150 g Inhalt, als auf solche von größerem Inhalt, wie sie in Kliniken und Krankenhäusern im Gebrauch sind, aufsetzen läßt. Der Verschluß besteht aus einem Hahn, an dessen Konus außen ein birnförmiges Gewicht angebracht ist, und aus einer kleinen Ausflußschnauze, aus welcher der Äther ausgegossen wird; sie steht rechtwinkling zu dem durchbohrten Konus. Steht die Flasche mit dem aufgesetzten Hahn aufrecht, so ist der Hahn geschlossen und das Gewicht hängt senkrecht nach abwärts. Neigt man die Flasche nach der Seite, so bleibt die Birne, ihrer Schwere folgend, stets nach abwärts gerichtet: die Flasche hat sich um die Achse des Konus gedreht und die Durchbohrung des letzteren steht in der Achse des Ausflusses: der Hahn hat sich selbsttätig geöffnet. Bei dem Aufstellen der Flasche auf den Tisch erfolgt die rückläufige Bewegung: der Hahn ist wieder geschlossen. Wird die Flasche über die Horizontale geneigt, so würde der Konus sich wieder schließen; um dies zu verhindern, ist die Arretierung angebracht. Von Zeit zu Zeit ist der Konus mit einem

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 830, Abbild. 2) Pharm. Ztg. 1903, 386, Abbild. 3) Amer. Drugg.; Pharm. Ztg. 1903, 288, Abbild. 4) Pharm. Ztg. 1903, 816. 5) Münch. Med. Wschr. 1902, No. 48; Pharm. Ztg. 1903, 66, Abbild.

Tröpfchen Glyzerin zu ölen. Diese Verschlüsse werden von der Firma C. Stiefenhofer in München geliefert.

Ein neuer Patentflaschenverschluß wird von der Aktiengesellschaft für pharmazeutische Bedarfsartikel vorm. G. Wenderoth in Kassel in den Handel gebracht. Derselbe unterscheidet sich von dem älteren bekannten Bügelverschluß dadurch, daß er bei jeder normalen Flasche gebraucht werden kann Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, sowohl die Flasche wie den Verschluß in allen seinen Teilen mühelos gründlich zu reinigen. Besonders eignet sich derselbe für Sterilisationszwecke[1]).

Explosionssichere Vorratsgefäße für Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff und andere feuergefährliche und leicht flüchtige Flüssigkeiten bringt die Fabrik explosionssicherer Gefäße, G. m. b. H. in Salzkotten in den verschiedensten Formen und Größen in den Handel. Die an allen Öffnungen dieser Gefäße angebrachten Schutzvorrichtungen bestehen aus feinen Metalldrahtgewebe-Zylindern, welch letztere noch in Schutzmäntel aus perforiertem Eisenblech eingehüllt sind, um Verletzungen des Drahtgewebe-Zylinders zu vermeiden. Die Wirkung dieser Zylinder besteht darin, daß einer voll genährten Flamme die Wärme entzogen wird, indem die feinen Drahtgewebe die Wärme der Flamme schnell ablenken und so dieselbe zur Erstickung bringen. Die perforierten Schutzmäntel haben außer einer schützenden Eigenschaft für den Drahtgewebe-Zylinder selbst noch den Vorteil, daß sie als feine blanke Metallteile wesentlich mit zur Abkühlung etwa genäherter Flammen beitragen, wodurch die Wirkung der ganzen Schutzvorrichtung noch erhöht wird. Bei Gefäßen, welche explosible Flüssigkeiten enthalten und mit vorgenannter Schutzvorrichtung versehen sind, brennen die Gase nach Entzündung mit ruhiger Flamme außerhalb der Gefäße ab und zwar so lange, bis die Flüssigkeit vergast ist. Die Flamme kann also nie in das Innere des Gefäßes eindringen, wodurch jede Explosion vermieden wird. Um auch eine Gewähr gegen Bersten gefüllter, verschlossener Behälter bei Erhitzung zu bieten, wird ein Sicherheitsverschluß mindestens einmal bei jedem Gefäße angebracht. Dieser Verschluß besteht im wesentlichen aus einer Verschlußschraube, in deren Mitte eine Metallplatte mittels leicht schmelzbarer Legierung eingelötet ist. Diese Legierung wird so hergestellt, daß dieselbe bei einer gewissen Temperatur und einem bestimmten Druck der im Behälter gebildeten Gase sich loslöst. Die Gase schleudern nunmehr die losgelöste Metallplatte aus dem Verschlusse heraus und strömen ungehindert aus, so daß das Bersten des Behälters ausgeschlossen bleibt. Die Gase mögen sich nun ruhig außen entzünden; sie brennen langsam ab, bis der letzte Tropfen der Flüssigkeit verzehrt ist[2]).

Sicherheitsaufsatz für Gefäße mit brennbarem Inhalt von Dr. Bender & Dr. Hobein[3]) in München. Gesetzlich geschützt unter Nr. 172952. Seit einiger Zeit sind Gefäße im Handel, die die Explosion leicht brennbarer Flüssigkeiten unmöglich machen, indem ein an der Mündung ausbrechender Brand auf das Ausgeflossene beschränkt bleibt, da ein Drahtgewebe ihn verhindert, ins Innere des Gefäßes zu dringen. Die oben genannte Firma erreicht die Verhütung von Explosionen auf viel einfachere und wohlfeilere Weise durch einen Aufsatz, der mit Hilfe eines Stopfens auf jedem vorhandenen Gefäße befestigt, mit blechernen Gefäßen auch verlötet werden kann.

Faßentleerungspumpen liefert Paul Kübsel[4]) in Dresden. Derartige Pumpen haben Druckrohrdurchmesser von 28—34 mm und sollen 40—70 l pro Minute bei nur 75 Umdrehungen leisten. Der Kraftaufwand ist daher sehr gering. Sind die Entfernungen zwischen den Füllräumen sehr groß, so werden geeignete Spiralschläuche geliefert. Die Pumpe ist mit einem Spundhalter versehen, welcher in jedes Spundloch paßt, während das Saug-

1) Pharm. Ztg. 1903, 386, Abbild. 2) Ebenda 627, Abbild.
3) Ebenda 129, Abbild. 4) Ebenda 844, Abbild.

rohr bis auf den Boden des Fasses hinabreicht. Zur Verbindung der Pumpe mit dem Aufnahmegefäße dient ein Verbindungsknie.

Einen *Säure-Ausgußapparat für Glasballons* (D. R.-G.-M. 206386) mit dem ein gleichmäßiges Ausfließen der Flüssigkeiten aus Ballons bequem erzielt wird, fabriziert die Firma Schmidt u. Brösel[1]) in Halle a. S.

Neue Trichtermensur. Für den Rezepturtisch sowohl, als auch für Laboratoriumszwecke scheint eine von der Porzellanmanufaktur W. Haldenwanger-Charlottenburg[2]) in den Handel gebrachte Trichtermensur praktisch zu sein. In ihrer Kombination von Mensur und Trichter gestattet sie selbst dem unbeholfensten Arbeiter ein schnelles und sauberes Einfüllen von flüssigen Präparaten aller Art. Dickflüssige Stoffe, wie Terpentin, Rizinusöl, Lacke u. s. w., fließen, da der Strahl stets gleichmäßig bleibt, immer sauber ein. Bei getrübten Flüssigkeiten kann man in der Öffnung des Trichters etwas Filtrierbaumwolle anbringen.

Selbstschließender Kontrolltrichter D. R.-P. 141385. Von der Firma Kaiser & Gundlach[3]), Lampen- und Metallwarenfabrik, Berlin SO. 26, Oranienstr. 6, wurde eine äußerst praktische Neuheit in den Handel gebracht, die als eine wertvolle Bereicherung der Laboratoriumsgeräte anzusehen ist und beim Abfüllen u. s. w. zweifellos gute Dienste leisten wird. Im Innern des Trichters ist an einem Träger ein doppelarmiger Hebel angelenkt, welcher eine nach unten gehende Stange trägt und am freien Ende als Handgriff ausgebildet ist. Die Stange führt durch eine unten kegelförmig ausgebohrte, mit dem Trichteroberteil fest verbundene Hülse und trägt einen Schwimmer, dessen oberes, kegelförmig abgedrehtes Ende genau in die Ausbohrung der Hülse paßt. Über die Hülse und den Schwimmer ist das Abflußrohr des Trichters, eine mit Auflage versehene Tülle, lose übergeschoben. Der Hebel ist oben mit einer Skala und einem verschieb- und feststellbaren Gewicht versehen, welches zum Ausbalanzieren des Hebels dient. Beim Gebrauche des Trichters steht der Hebel in schräger Stellung. Sobald nun die im Gefäß ansteigende Flüssigkeit den Schwimmer erreicht, hebt sie denselben an und schließt dadurch die untere Mündung der Hülse mittels des Kegels vollständig dicht ab. Der Hebel steht nunmehr in wagrechter Stellung und kann man, indem man den Daumen der den Trichter haltenden Hand leicht auf den Handgriff des Hebels legt, den Trichter mitsamt der darin enthaltenen Flüssigkeit abnehmen und auf ein anderes Gefäß setzen, ohne daß nur ein Tropfen verloren geht. Durch entsprechende Verschiebung bezw. Einstellung des Gewichtes am Hebel kann man die Füllung des betreffenden Gefäßes bis zu einer im voraus zu bestimmenden Höhe regeln. Je näher das Gewicht dem Ende liegt, um so schwerer wird die Flüssigkeit in dem Gefäße den Schwimmer anheben können und um so höher wird dann die Flüssigkeit in dem Gefäße steigen und umgekehrt. Bei durchsichtigen Flaschen, z. B. solchen mit Inhaltsskala, läßt sich der Zufluß der Flüssigkeit durch Druck auf den Hebel im Moment unterbrechen und so der Inhalt ganz genau regeln, was besonders für Laboratorien, Apotheken, chemische und pharmazeutische Fabriken etc. wertvoll erscheint. In der Trichterschale ist noch ein loses Sieb angebracht, welches verhindert, daß beim Eingießen Unreinigkeiten in das zu füllende Gefäß gelangen.

Anleitungen zur Herstellung *billiger Sterilisationsapparate* gab C. Stich[4]).

Einen *Apparat zur Sterilisation kleiner Verbandstoffmengen* hat K. Holzapfel[5]) in Vorschlag gebracht. Der Apparat wird von Alex. Schädel in Leipzig fabriziert.

Ein praktischer Pasteurisierungsapparat für Kindermilch wurde von Martenson[6]) demonstriert. Der Apparat besteht aus einem kupfernen,

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 1049, Abbild. 2) Ebenda 385, Abbild.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 878, Abbild. 4) Pharm. Ztg. 1903, 151, Abbild.
5) Münch. med. Wochenschr. 1903, No. 16; d. Pharm. Ztg. 1903, 385, Abbild. 6) Pharm. Ztg. 1903, 844.

etwa 200 l Milch fassenden Kessel, welcher in einem Wasserbade hängt, aber vom Wasser selbst nicht berührt wird. Sein ausbalanzierter Deckel trägt ein Thermometer und einen Rührer, welcher durch einen Gewichtsmotor getrieben wird, und außerdem sind im Deckel zwei Durchlüftungsöffnungen vorhanden. Das Wasserbad wird mit abgewogenem Holzquantum angeheizt, der Motor in Bewegung gesetzt und bald hat sich die Milch auf die verlangten 68° C. erwärmt, worauf dann die Feuerung abgestellt wird. Das Wärmereservoir des Wasserbades ist so zu bemessen, daß die Temperatur der Milch etwa zwei Stunden lang gut konstant bleibt unter beständiger Wirkung des Rührers. Erwärmt wird $1^{3}/_{4}$ Stunden lang. Es entweichen aus den beiden Öffnungen im Deckel bald nicht gerade gut riechende Gase. Zuletzt läßt man die Milch rasch über einen Oberflächenkühler laufen, der im Sommer mit Eiswasser, im Winter mit Leitungswasser gekühlt wird; von hier gelangt sie mit ca. + 6 bis + 4° C. in die Auffanggefäße, welche durch ein Waggonet vorgeführt werden. Kühler und sonstige Teile des Apparates sind durch Schutzmäntel aus Blech und Mull vor Staub geschützt. Ein Heißwasserbassin liefert das zur Reinigung des leicht auseinanderzunehmenden Apparates nötige Wasser.

Ein neuer Inhalationsapparat von C. Ronkarz[1]) besteht aus einem gewöhnlichen Gebläsezerstäuber, dem eine aus Metall gefertigte Trägerkrone mit einer gebogenen Glasröhre aufgesteckt ist, wodurch bezweckt werden soll, daß der kräftig wirkende Strahlzerstäuber sofort in einen mildwirkenden Nebelinhalationsapparat verwandelt wird. Durch den Luftdruck des Handgebläses wird die im Gase befindliche medikamentöse Flüssigkeit durch das Zerstäuberrohr an die Wand der Glasröhre getrieben und dort völlig aufgelöst, so daß ein äußerst feiner Nebel entsteht, der durch die nach oben gebogene Öffnung der Glasröhre nach außen getrieben wird, während die überschüssige, nicht zerstäubte Flüssigkeit durch die hintere Öffnung der Röhre in den Trichter abläuft und durch den Gummischlauch in ein leeres Gefäß geleitet werden kann. Der sehr handlich und gefällig gebaute Apparat ist sowohl für Mund- wie Naseninhalation im Hausgebrauch verwendbar.

Ein neuer Inhalationsapparat nach M. Saenger[2]) wurde von der Firma Otto Gentsch in Magdeburg, Gr. Münzstr., in den Handel gebracht.

Einen *automatischen Beutelapparat* empfahl H. P. Barthel[3]) zum „Beuteln" größerer Mengen mineralischer Pulver. Der Apparat ist für Motorbetrieb und für Handbetrieb eingerichtet, Er leistet selbsttätig in Minuten das, was das Klopfen mit der Hand in Stunden vollbringt.

Automatische Komprimiermaschine, System „Pfeil". Die Firma Fritz Kilian[4]), Berlin-Lichterfelde, hat eine neue Komprimiermaschine für Tabletten etc., System „Pfeil", konstruiert, bei welcher eine runde, ständig rotierende Matrizenscheibe angeordnet ist. Auf dieser sind kreisförmig 12 oben und unten zwangläufig geführte Stempelpaare ungebracht. Die Vorteile der „Pfeil"-Maschine sind folgende: Das ruckweise Arbeiten kommt in Wegfall. Die Maschine arbeitet ganz ruhig und völlig geräuschlos. Der Druck findet immer nur auf ein Stempelpaar statt, die Beanspruchung der Maschine ist also eine geringe und die Abnützung eine normale. Die Stempel sind zwangläufig geführt, sie können von ungeübten Arbeitern eingesetzt werden und ein Aufsitzen und dadurch bewirktes Brechen der Stempel ist ganz unmöglich. Der Füllschuh ist feststehend und bewegt sich also nicht hin und her. Die Maschine arbeitet infolgedessen gänzlich staubfrei und die Dosierung ist absolut genau. Der Druck wird nicht mit einem Male, sondern progressiv ausgeübt und die Luft vor dem Pressen aus dem Preßmaterial entfernt. Geschieht letzteres nicht, so blättern die Tabletten später häufig ab, oder sie sind schnellerer Zersetzung unterworfen.

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 1049. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 848, Abbild.
3) Pharm. Ztg. 1903, 1049, Abbild. 4) Apoth.-Ztg. 1903, 596.

Auf der „Pfeil“ erhalten die Tabletten ein glänzend schönes Aussehen. Bei schmierenden Materialien können die Stempel nach jeder Prüfung automatisch gereinigt werden. Der Druck und das Gewicht der Tabletten können während des Ganges der Maschine reguliert werden. Der Kraftverbrauch ist viel geringer als bei den Excenterdruckpressen. Die Leistungsfähigkeit ist sehr groß; so stellt z. B. die kleine „Pfeil“-Maschine, Gröse I, bei normalem Gang in 10 Stunden 80000 Tabletten von 24 mm Durchmesser her. Die „Pfeil“-Maschinen werden in folgenden Größen gebaut: Größe I für Tabletten bis zu einem Durchmesser von 24 mm, Größe II bis zu einem Durchmesser von 60 mm, Füllhöhe 80 mm, und III. Größe bis zu einem Durchmesser von 100 mm, Füllhöhe 100 mm.

Eine neue Mühle für Laboratorien hat nach Angabe von Th. Körner[1]) die Maschinenfabrik von E. Grumbach & Sohn in Freiberg i S. konstruiert. Die Mühle, welche für Hand- oder Kraftbetrieb eingerichtet werden kann, enthält die allgemein bekannten Konstruktionsteile ihrer Art, ausgeführt in einem für die in Betracht kommenden kleinen Mengen Mahlgut passenden Maßstabe und modifiziert nach den Anforderungen des speziellen Zweckes, nämlich derart, daß sie in allen ihren Teilen leicht zugänglich und auseinandernehmbar ist, um nach jedem Gebrauche vollständig gereinigt werden zu können. Sie besteht demnach aus einem gußeisernen Gehäuse, welches nach außen durch eine Tür mit Einwurfsöffnung verschließbar ist. Die innere Peripherie dieses Gehäuses ist in ihrem oberen Teile mit festen Rippen versehen, im unteren Teile enthält sie einen herausnehmbaren Rost. In diesem Gehäuse dreht sich mit großer Geschwindigkeit (3000 bis 5000 Touren in einer Minute) eine Scheibe um eine das Gehäuse nach hinten durchbrechende Achse, auf welcher mehrere Vorsprünge angebracht sind. Diese Scheibe kann nach jeder Operation abgenommen werden Dadurch sind das Innere und alle mit dem Mahlgut in Berührung kommenden Teile vollständig freigelegt und können leicht mittels Bürsten gereinigt werden. Die Vorsprünge erfassen das durch die Einwurfsöffnung in der Tür einfallende Mahlgut und schleudern es gegen die Rippen des Gehäuses oder wirbeln es darin herum, bis es so fein zerschlagen ist, daß es durch die Rostöffnung in die darunter befindliche Schublade fallen kann.

Einen *Dampfkochkessel mit Rührwerk* bringt die Firma Gustav Christ & Cie[2]) in Berlin unter der Bezeichnung Dampfkochkessel „Sphäric“ in den Handel. Die Vorteile desselben gegenüber den bisher bekannten Apparaten beruhen vor allem darin, daß das Rührwerk nicht an einer vertikalen, sondern an einer horizontalen Axe angebracht ist. Der Kessel hat halbkugelförmigen Innenboden und einen Dampfmantel, der für gewöhnlich für 3 Atm. bemessen ist, aber auf Verlangen in jeder beliebigen Stärke ausgeführt wird. Die Zuleitung des Dampfes und die Ableitung des Kondenswassers geschieht durch biegsame Metallrohre, deren fester Anschluß am Gestell befestigt ist. Die Welle des Rührers durchdringt den Kessel in der Axe der Halbkugel und ist durch leicht zugängliche Stopfbüchsen abgedichtet. Die Rührflügel sind so gestaltet, daß sie die geheizte Bodenfläche vollständig bestreichen und dadurch das Anhängen der Masse verhindern; außerdem haben die Rührflügel die Eigenschaft, daß sie Teile des Inhalts, welche sich am Boden absetzen wollen, aufrühren und dabei die Flüssigkeit gründlich durchmischen und das Entweichen der beim Kochen sich bildenden Dampfblasen erleichtern. Das Resultat dieses energischen Durcharbeitens ist rasche Verdampfung, Ersparnis an Zeit, Arbeitskraft und Heizung und ein gleichmäßiges Produkt. Die Rührwelle wird gewöhnlich direkt von der Transmission aus angetrieben, ohne die bei stehenden Wellen immer nötigen Rädervorgelege; für Massen, welche dicker eingekocht werden, wird eine Räderübersetzung angeordnet. Da die Welle durch die Kippaxe des Kessels geht, kann der Kessel umgekippt werden, ohne den Rührer herauszunehmen und ohne den Betrieb abzustellen, vielmehr bleibt

1) Pharm. Ztg. 1903, 486, Abbild. 2) Ebenda 743, Abbild.

der Rührer im Gange, während der Inhalt entleert wird, und unterstützt dadurch die Entleerung. Der Kochkessel „Sphäric" findet Verwendung beim Einkochen von Fruchtmarmeladen, Gelees, Säften, Extrakten, beim Auflösen und Ankochen von Zucker, Stärke, Farbstoffen, Abdampfen von chemischen Produkten aller Art, überhaupt in allen Fällen, wo beim Kochen oder Erhitzen das Anhaften der Massen an den geheizten Wandungen vermieden und durch Bewegung die Verdampfung unterstützt werden soll.

Warmwasserapparat mit Dampfheizung. Für solche Laboratorien, welche fortwährend Dampf zur Verfügung haben, ist von der Firma Gustav Christ & Cie[1]), Berlin S., ein kleiner Apparat konstruiert worden, welcher in wenigen Augenblicken nach Öffnen des Hahnes warmes bezw. steriles Wasser aus der Wasserleitung ausfließen läßt, dessen Temperatur sich nach der Geschwindigkeit des Ausströmens richtet. Um warmes, destilliertes Wasser nach Belieben ablassen zu können, verbindet man den Apparat statt mit der Wasserleitung mit einem Behälter, in welchem etwa der Tagesbedarf an destilliertem Wasser sich befindet. Der Apparat, welcher zweckmäßig über einem Ausgußbecken angeordnet wird, besteht in der Hauptsache aus einer doppelten Rohrschlange; das innere Rohr wird mit der Dampfleitung durch ein Dampfventil verbunden; am unteren Ende fließt das Kondenswasser des Heizdampfes in einen Wasserabscheider und von da zum Abflußbecken. Das Dampfrohr ist umgeben von dem Wasserrohre, welches mit der Wasserleitung durch einen Wasserhahn in Verbindung steht; beim Öffnen des Wasserhahnes strömt das Wasser am Dampfrohre entlang und erwärmt sich dabei, bis es aus dem Überlaufrohre ausströmt. Die Rohrschlange ist auf dem Gehäuse des Wasserabscheiders befesigt und wird mit diesem zusammen auf einer kleinen Wandkonsole oder dergl. angebracht.

Ein neuer Trockenschrank; von M. Starke[2]). Unter No. 211090 D. R.-G. wurde ein Kräutertrockenapparat geschützt, welcher den bestehenden gegenüber den Vorteil hat, daß in den einzelnen Horden ganz verschiedene Kräuter getrocknet werden können, ohne befürchten zu müssen, daß ein Kraut das Aroma des anderen anzieht. Außerdem geht der Trockenprozeß bei sehr geringer Feuerung schneller als bisher vor sich. Bei den sich immer mehr einführenden Blechgefäßen für Kräutervorräte dürfte die Erfindung sehr freudig begrüßt werden, zumal die geschützte Einrichtung in jeden Trockenschrank von den betreffenden Fabriken nachträglich noch angebracht werden kann.

Pillenroller mit elektrischem Betrieb. Zum Runden größerer Mengen Pillen hat B. E. Nelson[3]) eine mechanische Vorrichtung konstruiert. Sie ist für elektrischen Betrieb bestimmt, kann aber natürlich auch durch jede andere Kraft in Betrieb gesetzt werden. Auf das oberste horizontale Rad wird der Riemen oder die Schnur aufgelegt. Es treibt eine Welle mit zwei Rädern, die ebenfalls durch Schnuren mit zwei kleineren Rädern in Verbindung stehen, von denen jedes eine mit Rand versehene Scheibe in Bewegung setzt. Die unterste dieser Scheiben bewegt sich in der Richtung des Antriebrades, die oberste (infolge einer gekreuzten Schnur) in entgegengesetzter Richtung. Beide Scheiben lassen sich durch eine Schraubenvorrichtung nähern oder weiter entfernen, je nach der Größe der zu rundenden Pillen. Die Welle, an welcher die obere Scheibe befestigt ist, ist hohl und dient zum Einfüllen der Pillen.

Eine wägbare Salben-Reibschale hat Fanta[4]) konstruiert (D. R.-G.-M.-S. Nr. 197636). Dieselbe gestattet, die Ingredienzien einer Salbe direkt in das Gefäß einzuwägen, in dem die Salbe fertiggestellt werden soll. Die aus weißem Emailleblech hergestellte Schale ist leicht genug, um direkt auf

1) Chem.-Ztg. 1903, 408; d. Pharm. Ztg. 1903, 386, Abbild.
2) Apoth.-Ztg. 1903, 818. 3) Amer. Drugg. 1903, Juli; d. Pharm. Ztg. 1903, 746, Abbild. 4) Pharm. Ztg. 1903, 385.

die Tarirwage gestellt zu werden, dabei aber genügend fest, daß man darin mit einem gewöhnlichen Pistill jedwede Salbe rühren kann. Im Bedarfsfalle kann die Schale auch über freier Flamme erhitzt werden.

Zylinder-Reibmaschine System Palmié. Diese von der Vereinigten Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg dargestellte Reibmaschine besteht im wesentlichen aus zwei zylindrischen Reibsteinen von schwedischem Syenit und zwar einem oberen feststehenden und einem unteren, durch eine senkrechte Achse gedrehten, über welchem ein zylindrisches Gefäß zur Aufnahme des Mahlgutes angeordnet ist. Das Mahlgut wird durch Luft- oder Gewichtsdruck zwischen die beiden Reibsteine gebracht, hindurchgetrieben und fließt am äußeren Rande der Reibsteine über eine geneigte Ebene in darunter gestellte Gefäße ab. Durch eine Stellvorrichtung kann der untere bewegliche Reibstein, je nachdem das Mahlgut fein oder weniger fein zu reiben ist, dem oberen feststehenden Stein genähert oder von demselben entfernt gehalten werden. Zur Abkühlung oder Erwärmung des Mahlgutes ist oberhalb des oberen Reibsteines ein Hohlraum an den zylindrischen Behälter angegossen, durch welchen entweder kaltes Wasser oder heißer Dampf mittels der Anschlußstutzen hindurchgelassen werden kann. Der Betrieb der Reibmaschine erfolgt durch Kegelräder und mittels Hand-, Riemen- oder elektrischen Antriebs. Zur bequemen Reinigung ist sowohl der Abschlußdeckel, als auch der zylindrische Behälter auf- bezw. umklappbar eingerichtet. Mit dem Behälter wird gleichzeitig auch der obere Reibstein abgehoben, so daß die Reibflächen ebenfalls leicht gereinigt werden können. In Fällen, wo es sich um ein Mahlgut handelt, welches mit Eisen nicht in Berührung kommen darf, können die einschlägigen Teile der Maschine aus Bronze oder vernickelt geliefert werden oder aus Porzellan [1]).

Ein *Tubenfüllapparat* nach Hölzle [2]) wird von Louis Vetter in Nürnberg-Schmiegling in den Handel gebracht.

Sättigungsmaschine für die Mineralwasserfabrikation (Roeslers Globus-Sättiger). Die Firma Roesler & Cie. [3]), G. m. b. H. in Leipzig, bringt einen praktischen Apparat zur vorteilhaften Herstellung aller moussierenden Getränke, ohne jede Metallberührung, auf den Markt. Die Mischkessel kommen bei dieser einfachen Konstruktion ganz in Wegfall. Der Apparat eignet sich zur Herstellung von Soda- und Selterswasser, Wasser mit Mineralsalzen, allen Limonaden, Imprägnierung von Weinen und Erzeugung von Sauerstoffgetränken, Milch-Brauselimonaden u. s. w. Die gefüllten Flaschen werden in der einfachsten Weise auf die Zapfen des Sättigungskranzes gesteckt bezw. festgeschraubt und daran festgehalten. Mittels eines Handrades wird das Ganze dann wenige Minuten gedreht und hierdurch eine rationelle Sättigung mit Kohlensäure vorgenommen. Das Handrad ist auch zur Auflage eines Schnurriemens eingerichtet, so daß der Betrieb des ganzen Apparates auch mechanisch erfolgen kann.

Neuerungen an Apparaten zur Fabrikation von Mineralwässern brachte die Firma Carl Malmendier [4]) in Köln a./Rh.

Signierapparate mit Celluloidschablonen bringt Apotheker F. Sakzewsky [5]) in Blesen, Bez. Posen, in den Handel. Dieselben bieten vor den Apparaten von Lämmerhirt und Pospisil mancherlei Vorzüge. Sie sind vorzüglich gearbeitet, bequem zu handhaben, da sie sich nach beiden Seiten hin aufklappen lassen, und enthalten in ihren Celluloidschablonen ein vorzügliches und dauerhaftes Material zum Signieren. Ohne Federn und ohne Patentverschluß liegt das Papier lediglich durch eine kleine Schraubendrehung absolut fest und kann ebenso schnell abgenommen werden. Es arbeitet sich sehr schnell und sauber mit den Sakzewskyschen Apparaten.

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 385, Abbild. 2) Ebenda 1049, Abbild.
3) Ebenda 486, Abbild. 4) Ebenda 543, Abbild.
5) Ebenda 993.

Die neue italienische Pharmakopöe (Farmacopea ufficiale del regno d'Italia) wurde von W. Wobbe[1]) besprochen.

Die Prüfung der Arzneimittel nach dem neuen italienischen Arzneibuch; von G. Frerichs[2])

Arzneimittel-Prüfungsvorschriften aus dem Supplement zur Niederländischen Pharmakopöe; von G. Frerichs[3]).

Auch von W. Wobbe[4]) wurde das *Supplement zur Niederländischen Pharmakopöe* einer Besprechung unterzogen.

Quantitative Bestimmung wässeriger Salzlösungen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer. Die Anwendung des Eintauchrefraktometers ist nach H. Matthes und B. Wagner[5]) gegenüber anderen Refraktometern hauptsächlich wegen seiner leichten und bequemen Handhabung zu empfehlen. Man arbeitet dabei mit relativ großen Mengen von Flüssigkeit, sodaß eine etwaige Verdunstung des Lösungsmittels und infolgedessen eine Konzentration der betreffenden Lösung viel weniger in Betracht kommt als bei dem Abbéschen Refraktometer, bei welchem bekanntlich nur einige Tropfen Flüssigkeit zwischen 2 Prismen gebracht werden. Durch eine besondere Vorrichtung läßt sich übrigens auch das Eintauchrefraktometer zum Untersuchen geringer Flüssigkeitsmengen brauchbar machen. Dabei ist die Anwendung des Eintauchrefraktometers nicht wie beim Polarisationsapparat auf bestimmte Verbindungen beschränkt, sondern für fast alle vorkommenden chemischen und physiologisch-chemischen Lösungen ohne Rücksicht spezieller Eigenschaften verwendbar. Die Vorteile der optischen Bestimmungen liegen in der raschen und exakten Ausführbarkeit, welche diejenige der Titration noch übertreffen sollen, sowie in der Anwendbarkeit auf Substanzen, bei denen andere Methoden versagen. So wird z. B. mit großer Sicherheit in kürzester Zeit angezeigt, ob sich eine Lösung bei längerem Aufbewahren verändert hat. Wie schon jetzt das Refraktometer bei der Untersuchung von Butter und Fett eine Rolle spielt, so kann das Eintauchrefraktometer bei Revisionen von Apotheken mit großem Vorteil angewendet werden. Stellt man sich Lösungen von bestimmter Konzentration her, so müssen dieselben bei Anwendung reinen Wassers und reiner Substanzen gleiche Refraktionswerte innerhalb kleiner Grenzen zeigen. Im anderen Falle ist sofort angezeigt, daß nicht alles in Ordnung ist, und es muß die genaue chemische Untersuchung durchgeführt werden. Die Verff. haben die Genauigkeit der Methode an zahlreichen Versuchen mit Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Mischung von Chlorkalium und Chlornatrium, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Formaldehyd, Rohrzucker, Traubenzucker, Alkohol und Bierextrakt erprobt.

---

1) Pharm. Centralh. 1903, 568. 588. 610. 629. 675. 697. 714. 738.
2) Apoth.-Ztg. 1903, 420. 3) Ebenda 356..
4) Pharm. Centralh. 1903, 391. 411. 427. 452. 472.
5) Archiv der Pharm. 1903, 241.

Über die Herstellung von Normallösungen nach dem Volumgewichte veröffentlichten Küster und Siedler[1]) eine Abhandlung, in der sie an mehrfachen Beispielen zeigen, daß man lediglich durch Einstellung des Volumgewichts aus konzentrierten Lösungen Normallösungen erhalten kann, und daß dieselben ohne Einstellung auf chemischem Wege hinreichende Genauigkeit für den praktischen Gebrauch besitzen. Nach den angeführten Versuchen bleiben die Differenzen gegen wirklich normale Lösungen unter 0,1 ccm, sofern die Grundlagen, auf denen die Tafeln für das Volumgewicht aufgestellt sind, richtig sind. Dies ist z. B. mit den Gerlach-Schiffschen Tafeln für Kali- und Natronlauge nicht der Fall, die durch die 1894 von Pickering veröffentlichten ersetzt werden müssen. Zur Ausführung dieser Operationen dienen die Tafeln XIIIa und b der »Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker« von Küster.

Über die Untersuchung neuer Arzneimittel; von E. Laves[2]). Verf. empfiehlt die neueren Arzneimittel einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, auch dann, wenn dieselben in Originalpackungen geliefert werden. Nach seiner Ansicht müßten in kürzeren Zeitintervallen, als neue Arzneibücher erscheinen, Untersuchungsvorschriften veröffentlicht werden.

Bericht der Indikatoren-Kommission des IV. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie; von G. Lunge[3]). Nach den Ergebnissen der Beratung der Kommission ist es durchaus wünschenswert, daß bei der acidimetrischen und alkalimetrischen Prüfung von Chemikalien einheitliche Indikatoren verwendet werden, da sonst erhebliche Abweichungen in den Analysenresultaten vorkommen. Für die Titration der schwachen Säuren ist Phenolphtaleïn dem Lakmus überlegen, andererseits ist das Methylorange der beste Vertreter der Indikatoren, welche gegen schwache Säuren unempfindlich sind. Es wird empfohlen für die Bestimmung der organischen Säuren Phenolphtaleïn und für Mineralsäuren, kaustische und kohlensaure Alkalien Methylorange zu verwenden. Für Borate, Silikate und Aluminate u. s. w. gelten besondere Methoden.

Zur Anwendung des Methylorange als Indikator bemerkte H. Alcock[4]), daß mancherseits der Fehler begangen wird, zu konzentrierte Lösungen des Reagens in Anwendung zu bringen. Er empfiehlt die Anwendung einer Lösung aus 0,02 Methylorange in 1 l einer Mischung aus 1 Vol. 90%igen Weingeistes und 4 Vol. Wasser. Von dieser sehr schwachen Lösung genügt 1 ccm zur deutlichen Hervorbringung des Farbenumschlages in 70 ccm wässeriger Flüssigkeit.

Zur *Titerstellung in der Jodometrie* empfehlen H. Ditz und B. Margosches[5]) das Kaliumchlorat. Eine Lösung desselben

1) Chem.-Ztg. 1902, 1055; d. Pharm. Centralh. 1903, 26.
2) Apoth-Ztg. 1903, 498. 3) Ebenda 126.
4) Pharm. Journ. 1903. No. 1731; d. Pharm. Ztg. 1903, 894.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 317.

wird mit Bromkalium und konz. Salzsäure versetzt, wobei eine der angewandten Menge Kaliumchlorat entsprechende Menge Brom frei gemacht wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird Jodkalium hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titrirt.

Ferd. Henrich [1]) brachte Beiträge zur Herstellung *kolloidaler Metalllösungen.* Gewisse mehrwertige Phenole vermögen sehr leicht diese kolloidalen Lösungen zu erzeugen. Die reduzierende Kraft der mehrwertigen Phenole nimmt mit der Anzahl der Hydroxylgruppen zu. Außerdem ist deren Stellung im Benzolkern von Einfluß. Wenn sich die OH-Gruppen in o- und p-Stellung befinden, ist die reduzierende Kraft am intensivsten. Deshalb reduzieren Hydrochinon und Brenzkatechin stärker als Resorcin, und Pyrogallol mehr als die beiden ersteren. *Kolloidales Gold* wurde aus Lösungen der Goldchlorwasserstoffsäure ($^{n}/_{100}$-Lösung) mit obigen drei Phenolen dargestellt. In der Regel entstehen in saurer Lösung blaue, hier und da auch grüne und rosa gefärbte, in alkalischer violette und rote Sole; letztere erwiesen sich oft als sehr beständig. Kocht man die Lösungen unter Rückfluß, so scheidet sich kein Metall ab. Rote verdünntere Goldlösung lieferte beim Eindampfen ein festes beständiges Sol, das beim Übergießen mit Wasser wieder vollständig in Lösung ging. — Mit Lösungen von Chloriden des Calciums, Baryums und Zinks versetzt, geht der kolloidale Zustand verloren und es wird sehr baldiges Niederfallen des Metalls bewirkt. *Kolloidales Platin,* mit Brenzkatechin aus $^{n}/_{100}$-Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt, bildete eine dunkelbraungelbe Lösung. *Kolloidales Silber,* aus $^{n}/_{200}$-Silbernitratlösung mit Pyrogallol gewonnen, bildete eine klar durchsichtige, hellbraunrote Lösung. *Kolloidales Quecksilber* wurde aus $^{n}/_{1000}$-Merkuronitratlösung mit Pyrogallol erhalten, im durchfallenden Licht dunkelbraungelb. Salze scheiden das Metall leicht ab.

W. Biltz [2]) berichtete über *kolloidale Hydroxyde.* Eine kolloidale Lösung von Chromihydroxyd wurde durch achttägige Dialyse einer ziemlich konzentrierten Lösung von Chrominitrat in Wasser als eine dunkelgrüne Flüssigkeit erhalten. — *Eisenhydroxydhydrosol,* in derselben Weise erhalten, bildet eine im durchfallenden Lichte klare, braunrote, im auffallenden Lichte schwach getrübte Flüssigkeit. — *Aluminiumhydroxydhydrosol* konnte nur in sehr großer Verdünnung erhalten werden. — *Wismuthydroxydhydrosol,* erhalten durch Dialyse einer verdünnten Lösung von Wismutsubnitrat in Salpetersäure, bildet eine im durchfallenden Lichte völlig klare, im auffallenden ganz schwach opalisierende Flüssigkeit. — Von den Hydroxyden seltener Erdmetalle wurden *Cerihydroxyd, Thoriumhydroxyd* und *Zirkoniumhydroxyd* in kolloidaler Form erhalten.

Zur Kontrolle der Temperatur in Sterilisierapparaten und

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36. 609. 2) Ebenda 1902, 35. 4431.

Autoklaven empfiehlt Demande[1]) an Stelle der sonst üblichen leicht schmelzbaren Legierungen die Anwendung gefärbter Körper, deren Schmelzpunkt bekannt ist. Er bedient sich dazu des mit Safranin gefärbten Benzonaphthols (Fpkt. 110°), der mit Brillantgrün gefärbten Benzoësäure (Fpkt. 121°) und des mit Enzianviolett gefärbten Harnstoffes, der bei 132° schmilzt. Handelt es sich um Feststellung höherer Temperaturen, so kann man Salicylsäure (155°), Weinsäure (170—180°), Salophen (188°) u. s. w., anwenden.

Flüssigkeitsbäder für Schmelzpunktbestimmungen. Nach H. Scudder[2]) bleibt ein Gemisch, welches durch 5 Minuten langes Kochen von 7 Gew.-T. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 3 Gew.-T. Kaliumsulfat dargestellt ist, eine durchsichtige Flüssigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen und kann, ohne daß es siedet, auf 325° erhitzt werden. Wenn man 6 Gew.-T. Säure und 4 Gew.-T. des Sulfats nimmt, so bildet das Gemisch bei gewöhnlichen Temperaturen eine weiche Masse (obgleich es nach dem Kochen und folgendem Abkühlen gewöhnlich 1/2 Stunde und länger flüssig bleibt), welche zwischen 60 und 100° schmilzt und oberhalb 365° siedet. Diese Gemische werden von selbst klar und bleiben anhaltend weiß (werden etwas gelblich bei etwa 230°), sofern nicht viel organische Substanz hineingelangt. Sie können, falls sie braun sind, durch Kochen mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oder mit einem kleinen Kristall von Kaliumnitrat aufgeklärt werden. Für Temperaturen von 360—600° eignet sich am besten ein Bad aus geschmolzenem Zinkchlorid. Dieses schmilzt bei etwa 250° zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit. Sie kann von organischen Verunreinigungen durch Erhitzen mit einem kleinen Kristall von Kaliumnitrat befreit werden.

Filtrierpapier als Ursache von Irrtümern in der analytischen Chemie. Filtrierpapier fixiert nicht nur Farbstoffe, sondern auch gewisse chemische Körper auf sich und gibt dadurch zu Verlusten und Fehlern Veranlassung. So fand Mansier[3]), daß eine Normal-Natronlösung, nachdem man sie durch ein gereinigtes neutrales Filter gegossen hatte, den 20. Teil ihres früheren Titerwertes verloren hatte. Bei verdünnteren Lösungen ist der Verlust noch beträchtlicher. Ebenso verhalten sich Ätzkali- und Ammoniaklösungen, ferner die Lösungen der alkalischen Erden und der Alkalikarbonate. Dagegen treten bei Kochsalz- und Chlorcalciumlösungen keine Verluste ein. Quecksilberchloridlösungen verlieren an Quecksilber ein Viertel, an Chlor dagegen nur ein Zwanzigstel. Beträchtliche Verluste treten auch beim Filtrieren von Alkaloïdsalzlösungen auf. Ähnlich wie Filtrierpapier gibt die zu Filtrationszwecken gern benutzte Watte Veranlassung zu Verlusten.

Kurkumapapier; von Willy Wobbe[4]). Zur Herstellung von

---

1) Rép. de Pharm. 1903, Nr. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 543.
2) Journ. Amer. Chem. Soc.; d. Pharm. Ztg. 1903, 384.
3) Repert. de pharm. 1902, 350.
4) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 174.

Kurkumapapier schlug Verf. folgendes Verfahren vor: 100 g feingepulvertes Kurkumarhizom werden in einem Glaskolben auf dem Wasserbade so lange mit destilliertem Wasser ausgezogen, als sich letzteres noch färbt. Die wässerigen Auszüge werden weggegossen und der Rückstand mit 750 g Weingeist am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert. Zur Entfernung des fetten Öles wird das Filtrat mit dem zehnten Teile Petroläther ausgeschüttelt, der Äther abgegossen und mit dem weingeistigen Auszuge Filtrierpapier getränkt.

B. Spezieller Teil.

a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Über Ozon; von J. K. H. Inglis[1]). Verf. suchte den molekularen Zustand des Ozons festzustellen, wenn es in Säuren gelöst ist. Zunächst fand er, daß die in einer sauren Lösung vorhandene Ozonmenge mit Hilfe der folgenden Reaktion bestimmt werden konnte: $O_3 + 2HBr = Br_2 + O_2 + H_2O$, indem das frei gemachte Brom durch Kaliumjodid und Natriumthiosulfat bestimmt wird. Ferner zeigte eine Untersuchung der Löslichkeit des Ozons in Wasser, daß die Lösung nicht zu einem Gleichgewicht in Bezug auf das Gas gebracht werden konnte, da von diesem stets etwas beim Durchleiten durch die Lösung zersetzt wurde, obgleich die Konzentration der letzteren konstant blieb. Daher kann der molekulare Zustand mittels der Löslichkeitsbestimmung nicht sicher festgestellt werden. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd reagierten langsam aufeinander; Manganosulfat wirkt als Katalysator.

Zur *Bestimmung des Ozons* empfahl O. Brunck[2]) einen Apparat, mit dessen Hilfe sich die Bestimmung bequem ausführen läßt. Ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gasgemisches wird in demselben mit $^2/_{10}$ n. Jodkaliumlösung geschüttelt, wobei sich eine der vorhandenen Ozonmenge äquivalente Menge Jod abscheidet. Letzteres wird direkt im Kolben mit $^1/_{100}$ n. Natriumthiosulfatlösung titriert. Es ist in der Technik üblich geworden, den Ozongehalt in Grammen pro Kubikmeter anzugeben. Soll derselbe jedoch in Volumprozenten ausgedrückt werden, so verwendet man zweckmäßig die Titersubstanz in Form einer gasnormalen Lösung, von der 1 ccm einem Kubikzentimeter Ozongas im Normalzustande gedacht entspricht. Es muß dann natürlich auch das angewendete Gasvolumen auf den Normalzustand reduziert werden.

Schloßberg[3]) studierte die Verwendung von *Wasserstoffsuperoxyd in der Maßanalyse* bei der Bestimmung von Mangan

1) Durch Chem.-Ztg. 1903, 709. 2) Ztschr. f. angew. Chemie 1903, 894, Abbild. 3) Ztschr. anal. Chem. 1902, 735.

und Blei. Der Mangangehalt in reinen Mangansalzen läßt sich maßanalytisch genau feststellen, indem man dieselben mit Hilfe von H_2O_2 in alkalischer Lösung in Mangansuperoxyd überführt und letzteres mit saurer Wasserstoffsuperoxydlösung reduziert. Der Überschuß an H_2O_2 wird mit Permanganat zurücktitriert. Etwa vorhandene freie Salzsäure kann in der Weise unschädlich gemacht werden, daß man sie durch Abdampfen entfernt. Der aktive Sauerstoff im Bleisuperoxyd und in der Mennige läßt sich analog wie beim Braunstein maßanalytisch mittelst H_2O_2 bestimmen. In Bleisalzen wird das Metall zunächst in der Lösung durch Brom und Kaliumhydroxyd in Bleisuperoxyd übergeführt, und dieses dann mit saurer Wasserstoffsuperoxydlösung reduziert u. s. w. — In Gemischen von Blei- und Kupfersalzen läßt sich der Bleigehalt bestimmen, indem man das Blei zunächst mit Bromwasser und KOH oxydiert und dann das ausgeschiedene Bleisuperoxyd behandelt, wie vorstehend.

Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels; von G. Arth[1]. In letzter Zeit ist behauptet worden, daß einzelne Fabrikanten ihrem Produkt Oxalsäure zusetzen, um bei der Titration mit $KMnO_4$ einen höheren H_2O_2-Gehalt vorzutäuschen. Man hat vorgeschlagen, die Präparate auf einen Oxalsäuregehalt in der Weise zu prüfen, daß man das fragliche, mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnte H_2O_2 mit NH_3 alkalisch macht, mit einer neutralen $CaCl_2$-Lösung versetzt, den Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser auswäscht, bis das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat $KMnO_4$ nicht mehr zersetzt, darauf mit warmer, stark verdünnter H_2SO_4 behandelt und die klare Flüssigkeit qualitativ mit $KMnO_4$-Lösung prüft (Entfärbung bei Gegenwart von Oxalsäure). Verfasser hat diese Prüfungsmethode eingehend studiert und gefunden, daß der auf Zusatz von $CaCl_2$ entstehende Niederschlag in den meisten Fällen nichts anderes als Calciumperoxydhydrat $CaO_2 . 8 H_2O$ ist. Ferner hat Verfasser reines, 10%iges H_2O_2 mit 10 und 20 g Oxalsäure pro Liter versetzt und konstatiert, daß durch einen solchen Zusatz der Titer des H_2O_2, hauptsächlich im Anfang, rasch heruntergedrückt wird, und daß ein mit 2% Oxalsäure versetztes H_2O_2 stets O entwickelt und deshalb garnicht in verschlossenen Gefäßen transportiert werden kann. — Die Wertbestimmung des H_2O_2 ist mittels einer 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthaltenden Chamäleonlösung an 1 ccm H_2O_2 auszuführen, wobei die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter Chamäleonlösung direkt das Volum an aktivem O angibt. Die in der Technik vielfach gebräuchliche Methode, 2 ccm H_2O_2 mit einer 3,163‰igen $KMnO_4$-Lösung (1/50 normal) zu titrieren und die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter durch 3 zu dividieren, gibt Werte, die zu dem wahren Gehalt im Verhältnis von 0,838 : 1 stehen, also um 19,3% zu hoch sind.

---

1) Monit. scient. (4) 15. II. 435.

Kristallhydroperoxyd. Zuerst wurde von F. Wiede [1]) bei zwei Salzen der Überchromsäure und dann in verschiedenen Fällen von anderen Autoren beobachtet, daß das Wasserstoffsuperoxyd mit Salzen Molekularverbindungen liefert. R. Willstätter [1]) beschrieb von einer Reihe noch nicht bekannter Salze zwei besonders gut charakterisierte, das Hydroperoxyd des Ammonsulfats und das des Natriumsulfats. Diese eignen sich dazu, Persulfate und Perkarbonate aus vielen Anwendungen zu verdrängen und auch, da sie sich bequem dosieren lassen, wässerige Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in der medizinischen Anwendung zu ersetzen. Auch für die Praxis des organischen Chemikers bieten diese Salze vielleicht Interesse, da sie an Äther und andere Lösungsmittel ihr H_2O_2 abgeben und somit bequemes Arbeiten mit Superoxyd in indifferenten Lösungen ermöglichen. Stellt man eine Auflösung von Ammonsulfat in 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd über Schwefelsäure auf, so kristallisiert das Salz: $(NH_4)_2SO_4 . H_2O_2$ in schönen, durchsichtigen Tafeln und derben Prismen aus. Die Kristalle riechen nach Ozon und verwittern langsam an der Luft, rascher im Vakuum, halten sich aber ganz gut im verschlossenen Gefäß; bei gelindem Erwärmen unter vermindertem Druck destilliert hochprozentiges H_2O_2 ab. In Wasser löst sich das Salz sehr leicht mit schwach saurer Reaktion; beim Auflösen ist Knistern wahrzunehmen. Das Natriumsalz, $Na_2SO_4 . H_2O . \frac{1}{2} H_2O_2$, scheidet sich aus einer Lösung von Glaubersalz in nicht zu verdünntem H_2O_2 in wasserhellen Kristallen von oktaedrischem Habitus aus, welche geruchlos und ziemlich luftbeständig sind, aber allmählich trübe werden. Im Vakuum über Schwefelsäure gibt das Salz rasch sein Kristallwasser und langsam das gebundene H_2O_2 ab. Auch Alaun und Aluminiumsulfat, ferner Borax, sowie essigsaures Natrium (leicht verwitternde, blätterige Kristalle, deren Gehalt an H_2O_2 zwischen 19 und 22 % schwankte) vermögen mit Hydroperoxyd zu kristallisieren.

Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Zur *Darstellung von Chlor* empfahl C. Graebe [2]) die Verwendung von chlorsaurem Natrium und Salzsäure. Diese Methode erlaubt Chlor ebenso leicht wie Brom in genau abzumessenden Mengen zu Reaktionen zu verwenden. Hierzu bemerkte Bernh. Merk [3]), daß man bei der Chlorbereitung aus chlorsaurem Natrium und konz. Salzsäure jedenfalls dieselbe Vorsicht obwalten lassen müsse wie bei der aus chlorsaurem Kalium und konz. Salzsäure. Verf. wollte bei organischen Arbeiten den Vorteil — gemessene Mengen Chlor zu verwenden — benutzen, gab aber bald diese Methode auf. Denn wird auf je 1 Mol. Chlorsäure 1 Mol. Salzsäure verwendet — diese Bedingung kann durch tropfenweises Zufließenlassen konz. Salzsäure zu trocknem chlorsauren Kalium leicht erfüllt

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 1828; d. Pharm. Ztg. 1903, 586.
2) Ztsch. f. angew. Chem. 1903, 941. 3) Pharm. Ztg. 1903, 894.

werden —, so verläuft die Reaktion nicht, wie in den meisten Lehrbüchern angegeben ist, nach der Gleichung: $KClO_3 + HCl = KCl + HClO_3$; $HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$, sondern wahrscheinlich nach der Gleichung: $HClO_3 + HCl = ClO_2 + Cl + H_2O$, ohne jedoch die Bildung von: Chloroxyd OCl—Cl=O und Chlorsuperoxyd Cl—O—O—Cl auszuschließen. Man erhält ein braungrünes Gas, welches bei gelinder Wärme übergetrieben werden kann, aber alsbald unter heftiger Explosion in seine Komponenten zerfällt.

Darstellung von Chlor aus Salzsäuregas und Luft oder Sauerstoff unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen. D. R.-P. 145744, D. Diessenbach [1]), Darmstadt. Man mischt Salzsäuregas mit der vorher erhitzten Luft und läßt dann beide in den Zersetzungsapparat eintreten. Früher wurde das Gasgemisch in einem System von eisernen Röhren erhitzt, wodurch einmal ein starker Verbrauch der Eisenröhre stattfand, andererseits aber durch das mitgerissene Eisenchlorid auch das als Kontaktsubstanz dienende Kupferchlorid schnell unwirksam gemacht wurde.

Die Zersetzungsprodukte des Chlorwassers wurden von A. Richardson [2]) studiert, um zu erfahren, ob das beim Verdampfen von Chlorwasser entweichende Chlor in freiem Zustande oder mit einer seiner Oxysäuren gemischt gegenwärtig war. Erhitzte er Chlorwasser in einer Retorte, so enthielt das unter 100° erhaltene Destillat freies Chlor; das Gas konnte leicht durch einen Luftstrom entfernt werden. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt jedoch auch noch aktives Chlor. Im Destillat war, wie Verf. nachweisen konnte, das Chlor als unterchlorige Säure vorhanden. Die Destillation von Chlorwasser in einem Chlorstrom zeigte ferner, daß die in der zurückbleibenden Lösung gebildete Salzsäure äquivalent der in dem Destillat gefundenen unterchlorigen Säure war, ein Teil des Chlors wirkt somit auf das Wasser nach folgender Gleichung ein: $Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$. Wurden gleiche Teile des Destillats und des Rückstandes gemischt, so erhielt man eine Lösung, die alle Eigenschaften des ursprünglichen Chlorwassers besaß. Verf. nimmt daher an, daß die Salzsäure und unterschlorige Säure, als Produkte einer teilweisen Umsetzung des Chlorwassers, während der Destillation getrennt werden; die Lösung ist dagegen beständig, wenn diese Trennung der zwei Säuren verhindert wird. Die Menge der übergehenden unterchlorigen Säure nimmt ab im Verhältnis, wie die in der Lösung gebildete Salzsäure zunimmt. Mit sehr verdünntem Chlorwasser setzte sich alles vorhandene Halogen mit dem Wasser um und die Oxysäure wurde nur im Destillat gefunden. Im Vakuum gab sehr verdünntes Chlorwasser bei gewöhnlicher Temperatur ein die Oxysäure enthaltendes Destillat; die Umsetzung findet daher bei gewöhnlicher Temperatur ebenso gut statt, wie bei der Siedehitze.

Zur Bestimmung von Perchloraten empfiehlt Hönig [3]), statt

1) Pharm. Centralh. 1903, 873. 2) Proc. of the Chem. Soc., Vol. 19 [11. II. 1903] 39; d. Pharm. Ztg. 1903, 297. 3) Chem.-Ztg. 1903, 32; d. Pharm. Centralh. 1903, 111.

nach der Methode von Selckmann metallisches Blei zur Reduktion zu verwenden, wobei die Schmelze allmählich eine teigige, klumpige Beschaffenheit annimmt, die ein gleichmäßiges Erhitzen unmöglich macht, fein verteiltes Eisen in der Form von Ferrum limatum zu benutzen, wobei als Verdünnungsmittel chlorfreier Natrium- oder Kaliumsalpeter dienen kann, wenn nicht an und für sich schon ein solches Gemisch vorliegt. In Gemischen von Salpeter und Kaliumperchlorat, die von letzterem nicht mehr als 5 % enthalten, wird das Perchlorat bei der Schmelzhitze des Salpeters (330—339° C.) durch Ferrum limatum bei einhalbstündigem Erhitzen quantitativ zu Chlorid reduziert, wobei die Schmelze dünnflüssig bleibt und leicht mit einem Glasstabe sich mischen läßt. Die Zersetzung wird am besten in einem Nickeltiegel ausgeführt, weil Porzellantiegel durch die erstarrende Schmelze zerrissen und Platintiegel durch schmelzenden Salpeter stark angegriffen werden. Auf 5 bis 10 g des Gemisches von Salpeter und Perchlorat werden 2—3 g Ferrum limatum genommen. Während der Reduktion soll die Flamme den Tiegelboden berühren, ohne ihn auf wahrnehmbare Glut zu bringen. Das Chlor wird dann gewichtsanalytisch bestimmt. Erreicht der Perchloratgehalt des Gemisches 10 %, so erfolgt die Reduktion unter schwacher Feuererscheinung und ein aufgedecktes Uhrglas beschlägt sich mit einem Anfluge von verdampfendem Alkalichlorid. Von den übrigen geprüften Metallen, welche bei der Erhitzung mit Perchlorat ohne jedes Verdünnungsmittel äußerst heftige Reaktionen geben, die die Methode für quantitative Bestimmungen unbrauchbar machen, eignet sich Magnesium nicht, weil auch bei großer Verdünnung die Umsetzung noch zu stürmisch ist; Zink- und Aluminiumpulver geben der Schmelze, wie Blei, eine zähe Beschaffenheit, sodaß eine gleichmäßige Erhitzung nicht möglich ist, während Zinn einerseits so stürmisch reagiert, daß zur Verdünnung nur kohlensaures Alkali verwendet werden kann, andererseits sich auch deswegen nicht eignet, weil die Chlorbestimmung bei Gegenwart von Zinnverbindungen umständliche Trennungsoperationen erfordert.

Zur Prüfung von Brom auf Chlor empfiehlt W. Wobbe[1]) folgendes Verfahren: Einige Gramm Brom werden mit Wasser übergossen und durch Zutröpfeln von Ammoniak in Ammoniumbromid verwandelt. Dieses dampft man zur Trockne ein, löst 1 g des Rückstandes in 100 ccm Wasser und versetzt 10 ccm dieser Lösung mit 4 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1 T. Ammonkarbonat, 1 T. Ammoniak, 3 T. Wasser). Darauf wird die Mischung nach Zusatz von 12 ccm $^1/_{10}$-Silbernitratlösung kurze Zeit auf 50—60° erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. Das Filtrat darf nach dem Übersäuern mit Salpetersäure nur schwach opalisierend getrübt werden.

Ein einfacher Nachweis von Bromiden, Jodiden und Bikar-

---

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1903, 276.

bonaten wurde von F. Mollwo Perkin [1]) auf folgende Beobachtungen gegründet: Neutrale Lösungen von Calcium- oder Natriumhypochlorit vermögen Jodide zu freiem Jod zu oxydieren: $2KJ + Ca(OCl)_2 + H_2O = CaCl_2 + 2KOH + J_2 + O$. Schüttelt man die Lösung eines Jodids mit Chloroform oder CS_2 und setzt vorsichtig Chlorkalklösung hinzu, so geht das Jod in das Chloroform oder den Schwefelkohlenstoff über. Nachdem man das Jod durch weiteren Zusatz von Hypochlorit zu Jodsäure oxydiert hat, kann man Brom durch Versetzen mit Eisessig oder CO_2 zur Abscheidung bringen, da nur die freie, unterchlorige Säure Bromide zu zersetzen vermag. Zum Nachweis von Bikarbonaten setzt man die zu prüfende Substanz zu einem Gemisch von KBr mit Bleichsalzlösung und schüttelt mit Chloroform oder CS_2. Neutrale Karbonate sind unwirksam.

Der natürliche Jodgehalt der tierischen und pflanzlichen Zelle ist durch J. Justus [2]) auf mikrochemischem Wege mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen worden. Mittels des hier nicht näher zu beschreibenden Verfahrens konnte Verfasser Jod in Schilddrüsen, Lymphdrüsen, Kalbsthymus, Nieren, Milz, Hoden, Nebennieren und pflanzlichen Geweben (Knospen von Fraxinus excelsior) nachweisen. Hauptsächlich sind es die Zellkerne, welche die Jodreaktion geben. Verf. gelangt deshalb zu dem Schlusse, daß die Zellkerne Jod enthalten und befähigt seien, das aufgenommene Jod-Ion zu entionisieren.

Die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede der Jodlösungen ist nach Untersuchungen von A. Lachmann [3]) der chemische Charakter der Lösungsmittel. Jodlösungen mit reinen Lösungsmitteln sind entweder braun oder violett. Eine in zwei Klassen eingeteilte Tabelle ergibt, daß gesättigte Lösungsmittel z. B. Kohlenwasserstoffe, deren Chloride, Bromide, Schwefelkohlenstoff und Nitroverbindungen violette Lösungen, Alkohole, Äther, Ketone, Säuren und Ester, Nitrile, Alkyljodide und zweiwertige Schwefelverbindungen hingegen braune Lösungen geben.

Löslichkeit von Jod in Glyzerin. Catillon [4]) hat die Beobachtung gemacht, daß Glyzerin ein bedeutendes Lösungsvermögen für Jod besitzt. Die Lösung großer Jodmengen in Glyzerin ist nicht durch einfaches Mazerieren zu erzielen; mischt man jedoch konzentriertere Lösungen von Jod in Aceton oder Alkohol mit Glyzerin und verdampft dann diese Lösungsmittel bei niederer Temperatur, so bleibt alles Jod im Glyzerin gelöst. Man kann die Lösung auch bewirken, indem man Jod und Glyzerin in einem geschlossenen Gefäße auf 120—150° C. erhitzt. Das Jod kann durch Verdünnen der Glyzerinlösung mit Wasser pulverförmig abgeschieden werden; beim Erhitzen derselben wird es (durch Sublimation) krystallinisch wiedergewonnen. Catillon konnte Lösungen von 1 Teil Jod in 2 Teilen Glyzerin darstellen.

---

1) J. Soc. Chem. Ind.; d. Chem. Zentralbl. 1903, I, 94.
2) D. chem. Centralbl. 1903, I. 405. 3) Journ. of Amer. Chem. Soc. 1903. 50. 4) Rép. de Pharm. 1903, 91.

Eine Verunreinigung von Tinctura Jodi mit Eisenjodür beobachtete J. Kräger[1]. Dieselbe war jedenfalls mit einem unreinen oder verfälschtem Jod dargestellt. Käufliches Jod soll häufig als Verfälschung Eisenhammerschlag enthalten. Diese Verunreinigung würde sich bei der Prüfung des Jods auf vollständige Flüchtigkeit ergeben. Wird Jod jedoch mit Eisenpulver verfälscht, so kann sich dasselbe unter Bildung von Eisenjodür vollständig auflösen. Der Umstand, daß beim Auflösen des Jods in Weingeist kein Rückstand hinterbleibt, ist nur ein Kriterium dafür, daß kein Graphit oder Kohlenpulver vorhanden ist. Zum Nachweis von Eisenjodür in Jodtinktur werden einige Tropfen der Tinktur stark mit Wasser verdünnt und daraus das freie Jod mit viel Chloroform ausgeschüttelt. Ein Teil der über dem Chloroform stehenden farblosen oder schwach grünlichen Lösung wird mit Chlorwasser oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure zur Abscheidung etwa vorhandenen gebundenen Jods versetzt. Ein anderer Teil wird mit Ferrocyankali und Salzsäure auf Eisensalze geprüft.

Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden in Gemischen mit anderen Salzen; von C. Kippenberger[2]. Die Methode soll zur Bestimmung von Jodiden dienen, wenn dieselben in wässeriger oder alkoholischer Lösung neben freiem Jod, Chloriden, Nitraten, Sulfaten u. s. w. vorliegen, sowie bei Gegenwart von Alkaloïden. Die Methode besteht in der Oxydation der wässerigen Jodwasserstofflösung durch Chromsäure, Ausschütteln des Jods mittels Chloroforms und Titration des so isolierten Jods mit Thiosulfatlösung bekannter Konzentration. Ist Jodwasserstoffsäure neben freiem Jod zu bestimmen, so erfolgt zunächst Titration des letzteren mit Thiosulfatlösung und alsdann weitere Behandlung dieser titrierten Lösung, wie angegeben. Liegen organische Basen, wie z. B. Pflanzenalkaloïde, zur Trennung vor, so können dieselben entweder in einer unlöslichen Salzform ausgefällt oder in alkalischer Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt werden. Das Jodid bleibt auch in letzterem Falle in der wässerigen Flüssigkeit vollständig zurück, da Alkalijodid in Chloroform so gut wie unlöslich, in Wasser jedoch leicht löslich ist, und andererseits auch die Aufnahmefähigkeit von Wasser in Chloroform eine geringe ist.

Schwefel, Selen, Tellur.

Das regelmäßige Vorkommen von Eisen in allen Schwefelsorten ist von R. v. Hasslinger[3]) experimentell bewiesen worden. Alle im Handel erhältlichen, selbst die durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigten Schwefelsorten, sowie natürlicher, gediegener Schwefel scheiden schon beim längeren Kochen einen schwarzen, nur Eisen und Kohlenstoff enthaltenden Körper aus.

1) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1903, 197. 2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 42, 163. 3) Monatsh. f. Chem. 1903, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1903, 982.

Dieser ist in Schwefel selbst und in allen für Schwefel bekannten Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Er ist jedoch mit den als »schwarzer Schwefel« bezeichneten Produkten, insbesondere dem als färbendes Prinzip des Ultramarins erkannten, nicht identisch. Der schwarze Körper ist vielmehr ein Zersetzungsprodukt einer noch nicht näher bestimmbaren flüchtigen Eisenverbindung. In möglichst reinen Schwefel läßt sich diese flüchtige Eisenverbindung durch Destillation des Schwefels bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Kohlenwasserstoffen wieder einführen. Anderseits kann man absolut eisenfreien Schwefel durch vorsichtige Oxydation von Schwefelwasserstoff gewinnen.

Einen geringen Kalkgehalt des Sulfur praecipitatum hält W. Wobbe[1]) für zulässig, denn alle vom Verf. untersuchten Handelssorten enthielten geringe Mengen von Calciumverbindungen. Dagegen empfiehlt Verf. folgende Probe zur Aufnahme: »Wird 1 g Schwefelmilch mit 10 ccm warmem Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat weder durch Silbernitrat, noch durch Bleiacetat verändert werden.« Verf. hat öfters Schwefelmilchproben untersucht, die besonders die erstere Reaktion mit Silbernitrat nicht aushielten, sondern weißliche, auch bräunliche Trübungen gaben.

Quantitative Bestimmung von Schwefel mittels Wasserstoffsuperoxyd; von Jul. Petersen[2]). Sulfide und Thiosulfate lassen sich in alkalischer Lösung durch H_2O_2 in Sulfate überführen und als solche leicht durch Baryumchlorid bestimmen. Soll der Schwefelgehalt eines Schießpulvers bestimmt werden, so wird letzteres mit Alkalien gekocht, um den Schwefel als Alkalisulfid in Lösung zu bringen, dann wird mit H_2O_2 oxydiert und schließlich mittels Baryumchlorids aus salzsaurer Lösung als $BaSO_4$ gefällt. In einer Reihe von organischen Schwefelverbindungen, wie Sulfoharnstoff, Thiokarbanilid, Rhodankalium, Phenylsenföl u. s. w., führte Petersen die Schwefelbestimmung in folgender Weise aus: Die betr. Verbindung wird entweder in 100 ccm Wasser oder 80 ccm Weingeist gelöst, mit 10 ccm 8%iger Natronlauge und darauf mit 50 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und sodann auf dem Wasserbade erwärmt und der Weingeist verdampft. Nunmehr wird mit Wasser und Salzsäure versetzt und mit $BaCl_2$ gefällt.

Schwefelwasserstoffentwicklung. Schwefelwasserstoff kann man nach E. Prothière[3]) zweckmäßig auf trocknem Wege aus einem Gemisch von 30 g Vaseline und 70 g Schwefel entwickeln. 100 g eines solchen erhitzten Gemisches entwickeln bei vollständiger Ausnützung 48,18 l Schwefelwasserstoff. Da die Entwicklung des Gases sofort vor sich geht und der dazu notwendige Apparat sehr einfach ist, so dürfte sich eine derartige Entwicklung im Laboratorium empfehlen.

Zur Reinigung des Schwefelwasserstoffs für den Arsennachweis leitet A. Gautier[4]) das mit Wasser gewaschene Gas zunächst

---

1) Schweiz. Wochenschr. 1903, 173. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 355.
3) L'Union pharmac. 1902, No. 12. 4) Chem. Centralbl. 1903, II. 850.

durch eine vertikale, 30 cm hohe Schicht von feuchtem Bimsstein, darauf durch eine mit Glasscherben gefüllte, in einer Länge von 25 cm auf Dunkelrotglut erhitzte Verbrennungsröhre, weiterhin durch eine konzentrierte Schwefelbaryumlösung und schließlich durch Watte. Ein auf diese Weise gereinigtes Gas gab innerhalb zweier Stunden bei mittlerem Gasstrom an 80° heiße Salpetersäure nur 0,0008 mg Arsen ab, während ein nur durch Waschen mit Säure und Wasser gereinigtes Gas in der gleichen Zeit 0,080 mg Arsen lieferte. Behandelt man 300—400 ccm angesäuerten Wassers, wie es durch Auslaugen der beim Zerstören der organischen Substanz durch Salpetersäure und Schwefelsäure zurückbleibenden Kohle erhalten wird, 2 Stunden lang mit dem reinen Schwefelwasserstoff, so geht keine Spur von Arsen in das Wasser über. Unreiner Schwefelwasserstoff gibt unter den gleichen Bedingungen 0,0006—0,001 mg Arsen an das Wasser ab.

Über die Bestimmung der schwefligen Säure durch titrierte Jodlösung; von A. Berg [1]). Volhard hat die bei der Einwirkung von SO_2 auf HJ auftretende gelbe Färbung der Bildung von hydroschwefliger Säure zugeschrieben. Verf. ist anderer Ansicht und glaubt, diese Gelbfärbung auf die Bildung einer Verbindung zurückführen zu sollen, die der von Péchard bei der Einwirkung von SO_2 auf KJ erhaltenen Verbindung $KJ.SO_2$ analog wäre. Er stützt seine Ansicht auf die Verschiedenheit der Farbe und des Reduktionsvermögens einer Lösung von hydroschwefliger Säure und einer solchen eines SO_2HJ-Gemisches. — Weiter hat Volhard angenommen, daß die Ungenauigkeit der Bunsenschen Methode zur volumetrischen Bestimmung der SO_2 durch Jodlösung, die bekanntlich nur dann genaue Resultate liefert, wenn die SO_2-Lösung nicht stärker als 0,03—0,04%ig ist oder wenn die SO_2-Lösung der Jodlösung zugesetzt wird, durch eine teilweise Zersetzung der SO_2 während der Titration in S und H_2SO_4 gemäß der Gleichung: $3SO_2 + 2H_2O = S + H_2SO_4$ hervorgerufen wird. Verf. hat jedoch experimentell nachgewiesen, daß die Bunsensche Methode unabhängig von der Konzentration der SO_2-Lösung, der Titrationsdauer und der Reihenfolge des Zusammenbringens der beiden Flüssigkeiten exakte Resultate liefert, sobald man die Titration unter Luftabschluß in einem verschlossenen Gefäße ausführt. Die Ursachen der erwähnten Ungenauigkeit der Bunsenschen Methode sind also lediglich die Oxydation der SO_2 durch den Luftsauerstoff und vor allem die leichte Flüchtigkeit der schwefligen Säure. Die Oxydation der SO_2 durch den Luftsauerstoff ist übrigens in Gegenwart von KJ oder HJ eine weit stärkere, als bei Abwesenheit der letzteren.

Die *Jodometrie der schwefligen Säure* ist in bikarbonathaltiger Lösung nach E. Rupp [2]) als Resttitration gut ausführbar. Man setzt gemessene überschüssige n/10 Jodlösung und Natriumbikar-

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27. 1077.
2) Ber. d. D. Chem. Ges. 1902, 35, 3694.

bonat hinzu und nach 1/4 Stunde titriert man nach Zusatz von Stärke mit n/10 Thiosulfatlösung zurück.

Bei der Prüfung der Schwefelsäure auf Salpetersäure fand P. Schneider[1]), daß die Ferrosulfatprobe des D. A.-B. IV zu wenig empfindlich sei, hingegen die Probe mit Diphenylamin viel schärfere Reaktionen gebe. Schneider hielt es deswegen für unbedingt nötig, daß die Ferrosulfatprobe überall da durch die Diphenylaminprobe zu ersetzen wäre, wo absolute Abwesenheit von Salpetersäure verlangt werden müsse. Mit diesen Ausführungen erklärte sich W. Wobbe[2]) nicht ganz einverstanden. Nach seiner Ansicht ist ja unzweifelhaft die Diphenylaminprobe schärfer als die Probe mit Ferrosulfat; also es gibt eine Reihe leicht Sauerstoff abspaltender Körper, die mit Diphenylamin ebenfalls Blaufärbung geben, z. B. salpetrige Säure, Chlor-, Brom-, Jodsäure, sowie Ferrisalze. Hierzu bemerkte Schneider[3]), daß die Reaktion von Diphenylamin auf Eisen, Chlor oder Jod sich von einer solchen mit Salpetersäure wesentlich unterscheidet, wenn man sie folgendermaßen anstellt. Die zu prüfende Flüssigkeit (mäßig sauer, jedenfalls ohne zu starken Gehalt an Schwefelsäure) wird mit wenigen Tropfen Diphenylaminschwefelsäure (1 : 100) gemischt und dann mit konz. Schwefelsäure unterschichtet. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine indigoblaue Zone, während bei Eisen eine violette und bei Chlor eine schmutzigblaue Zone entsteht. Auch diese Methode hielt Wobbe[4]) für nicht vorteilhaft, da weniger gewandten Analytikern dieselbe manche Unzuträglichkeiten bringen würde.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure; von R. Silberberger[5]). Verf. empfiehlt ein Verfahren, welches auf der Unlöslichkeit von Strontiumsulfat in nicht zu sehr verdünntem Alkohol beruht. Versetzt man eine wässerige Lösung von Schwefelsäure, ca. 50 ccm, die etwa 0,5 g H_2SO_4 enthalten, nach dem Ansäuren mit Salzsäure und Erhitzen bis zum Sieden mit 15 ccm einer 10%igen alkoholischen Lösung von Strontiumchlorid und darnach mit 100 ccm 95%igem Alkohol, so wird die Schwefelsäure quantitativ als Strontiumsulfat ausgefällt. Der Niederschlag, welcher frei von Strontiumchlorid und bei eisenhaltigen Lösungen auch frei von Eisen ist, wird mit Alkohol gewaschen und geglüht.

Bestimmung der Schwefelsäure. Die Stärke der Schwefelsäure kann nach A. Marschner[6]) annähernd aus der Kontraktion, welche beim Verdünnen mit Wasser stattfindet, bestimmt werden. In eine graduierte Flasche von 300 ccm bringt man 100 ccm Wasser und gießt schnell 200 ccm Schwefelsäure von 15° C. hinzu. Nach dem Mischen und Abkühlen auf 15° C. wird die

1) Apoth.-Ztg. 1903, 636. 2) Ebenda 738. 3) Ebenda 756.
4) Ebenda. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 2785.
6) Journal of Chemical Industry 1903, XXI, 1511; d. Pharm. Ztg. 1903, 121.

eingetretene Kontraktion durch Zutropfen von Paraffinöl aus einer Bürette gemessen. Folgende Tabelle zeigt die Kontraktion von Säuren verschiedener Stärke.

Schwefelsäure %	Kontraktion Wasser ccm	Schwefelsäure %	Kontraktion Wasser ccm
98	24,1	91	15,6
97	22,6	90	13,9
96	21,2	89	12,9
95	19,8	88	12,0
94	18,5	87	11,2
93	17,3	86	10,4
92	16,1		

Zur titrimetrischen Bestimmung von freier und gebundener Schwefelsäure schlug G. Frerichs [1]) folgende Methode vor, welche darauf beruht, daß Silbersulfat in Alkohol unlöslich, Silbernitrat jedoch löslich ist. Man dampft die Lösung (z. B. von Kaliumsulfat) mit einem Überschusse von Silbernitrat zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand, aus Silbersulfat und Kaliumnitrat und dem Überschuß von Silbernitrat bestehend, mit Alkohol (95 %) sehr fein und bringt denselben aufs Filter. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird so lange mit Alkohol gewaschen, bis mit Salzsäure im ablaufenden Alkohol Silbernitrat nicht mehr nachweisbar ist. Dann bringt man das Filter mit dem Rückstande, welcher nur aus Silbersulfat und Kaliumnitrat besteht, in ein Becherglas, setzt 10 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser hinzu und erhitzt etwa fünf Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird nach Zusatz von etwas Eisenammonalaun mit $^1/_{10}$ n-Rhodanlösung titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanlösung = 0,0040 g SO_3. Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen kann diese Methode ebenfalls verwendet werden. Man zerstört die Substanz, etwa 0,2—0,3 g, unter Zusatz von etwas Silbernitrat mit konz. Salpetersäure nach Carius. Den Röhreninhalt spült man dann in eine Porzellanschale, dampft zur Trockne ein und verfährt mit dem Rückstande wie oben beschrieben.

Beitrag zur Kenntnis der überschwefelsauren Salze vom analytischen Standpunkte aus; von D. Vitali [2]). Verf. hat mit überschwefelsaurem Kalium Versuche angestellt und kam unter anderem zu dem Ergebnisse, daß überschwefelsaure Salze bei Gegenwart von Wasser oder auch schon atmosphärischer Feuchtigkeit sich nach folgender Gleichung zersetzen: $K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$. Überschwefelsaures Kalium reagiert neutral und gibt mit löslichen Barymsalzen in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen einen solchen von Baryumsulfat. Auf diese Erscheinung begründete Verf. eine gewichtsanalytische Methode zur quantitativen

1) Arch. d. Pharm. 1903, 159.
2) Boll. Chim. Farm. 1903, Mai; d. Apoth.-Ztg. 1903, 401,

Bestimmung der Überschwefelsäure. Durch 3 Beleganalysen bewies Verf. die Brauchbarkeit dieser Methode. Ungenaue Resultate gab dagegen eine volumetrische Bestimmungsmethode, nach welcher Verf. den Überschuß von Chlorbaryum, welcher zur Umwandlung des überschwefelsauren Kaliums in schwefelsaures Baryum angewendet wurde, mit einer titrierten Sodalösung bestimmen wollte. Es wird nämlich die freiwerdende Salzsäure nicht vollständig zu Chlor oxydiert, sondern es bildet sich unterchlorige Säure $K_2S_2O_8 + 2H_2O = H_2SO_4 + K_2SO_4 + O$; $K_2SO_4 + H_2SO_4 + 2BaCl_2 = 2BaSO_4 + 2HCl$; $2HCl + O = H_2O + Cl_2$ resp. $HCl + O = HOCl$. Ein weiteres Verfahren, das zu guten Ergebnissen führt, ist das, einer bestimmten Menge überschwefelsauren Kaliums titrierte Natriumcarbonatlösung im Überschuß hinzuzufügen, längere Zeit zu kochen, zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand zu glühen und in der wässerigen Lösung des letzteren den Überschuß an Natriumkarbonat zu bestimmen. 1 Mol. Natriumkarbonat entspricht 1 Mol. Überschwefelsäure. Weiterhin bestimmte Verf. Überschwefelsäure durch Fällung mit Strychninnitrat. Überschwefelsaures Strychnin $S_2O_8H_2(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + H_2O$ ist aber immerhin etwas löslich in Wasser (0,04 g in 100 ccm Wasser von 17°), was bei der Berechnung berücksichtigt werden muß.

Rettiggeruch erhitzten Selens. Der eigentümliche Geruch, welcher beim Erhitzen von Selen vor dem Lötrohre auftritt, wurde von Berzelius einer niederen Oxydationsstufe des Selens zugeschrieben. B. Rathke[1]) nimmt jedoch an, daß dieser Geruch durch spurenweises Auftreten von *Selenkohlenstoff* verursacht wird; er tritt nur dann auf, wenn ein Stück Kohle und nicht etwa, wenn Porzellan als Unterlage dient.

Eine neue gewichtsanalytische Bestimmung des Selens wird nach Gutbier und Rohn[2]) derart ausgeführt, daß die Selenverbindungen durch unterphosphorige Säure zu metallischem Selen reduziert werden. Selendioxydlösungen werden mit etwas Kalilauge deutlich alkalisch gemacht, dann mit einem Überschuß von unterphosphoriger Säure versetzt und so lange gekocht, bis das anfänglich abgeschiedene rote Selen in die schwarze Modifikation übergegangen ist, wobei die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nach und nach vollständig klar wird. Alsdann wird abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen. Liegt die Selenverbindung in Gestalt der Selensäure und deren Derivaten vor, so müssen dieselben zuvor durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure bis zum vollständigen Verschwinden des Chlorgeruches zu Verbindungen des vierwertigen Selens reduziert werden.

Zur Kenntnis des *chemisch reinen Tellurs* brachte A. Gutbier[3]) einige Beiträge. Es ist selbst in fein gepulvertem Zustande der Oxydation durch die Luft nicht zugänglich, wodurch es sich vom frisch gefällten unterscheidet. Es löst sich mit größter Leich-

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 600. 2) Ztschr. anorg. Chem. 1903, 34, 448. 3) Ebenda 1902, 32, 31.

tigkeit in verdünnter angewärmter Salpetersäure; ferner löst es sich mit prachtvoll roter Farbe in heißer konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung zersetzt sich beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder zu Tellur und Schwefelsäure, während die Rotfärbung verschwindet.

Stickstoff.

Bei der quantitativen Ammoniakbestimmung in eiweißhaltigen und gärenden oder faulenden Flüssigkeiten erhält man nach den gewöhnlichen Methoden zu hohe Resultate, weil die darin enthaltenen Abbauprodukte des Eiweißes sehr bald Ammoniak abspalten. Bayer[1]) empfiehlt das Ammoniak als Ammoniummagnesiumphosphat zu fällen, den Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen und aus demselben dann das Ammoniak durch Destillation frei zu machen. Er fand, daß die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumphosphates nicht nur durch überschüssige Ammoniumsalze und Ammoniak, sondern auch durch einen Überschuß von Dinatriumphosphat in durch Natronlange schwach alkalisch gemachter Flüssigkeit soweit herabgesetzt werden kann, daß ein Fehler nicht hervorgerufen wird.

Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion der Salpetersäure. Leitet man den elektrischen Strom durch eine wässerige Lösung von Salpetersäure, so tritt die Reduktion der Salpetersäure am Wasserstoffpole nicht glatt ein. Dies geschieht aber, wenn man der Flüssigkeit eine genügend große Menge Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzt, wobei sich Ammoniak und Hydroxylamin bilden. Am besten ist die Ausbeute an Hydroxylamin bei Verwendung von Quecksilber- oder amalgamierten Metallelektroden. Um eine Rückoxydation des Hydroxylamins durch die Salpetersäure zu vermeiden, muß gekühlt werden und Salpetersäure nach dem Grade ihres Verbrauches zugefügt werden. 84 % der angewandten Salpetersäure konnten so in Hydroxylamin verwandelt werden. Bei Verwendung von Kupferelektroden bildet sich fast kein Hydroxylamin, sondern fast ausschließlich Ammoniak[2]).

Über eine neue volumetrische Bestimmungsmethode des Hydroxylamins; von M. L. J. Simon[3]). Wie Verf. fand, wird Hydroxylaminoxalat in neutraler Lösung durch $KMnO_4$ im Sinne der folgenden Gleichung oxydiert: $2KMnO_4 + 4(C_2O_4H_2 . 2NH_2OH) = 2C_2O_4Mn + 2C_2O_4KH + N_2O + 6N + 15H_2O$. 1 Mol. $KMnO_4$ oxydiert also 4 Mol. Hydroxylamin. Hydroxylaminsulfat reagiert in analoger Weise: $4KMnO_4 + 5(H_2SO_4 . 2NH_2OH) = 4MnSO_4 + K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2N_2O + 4N + 20H_2O$. In schwefelsaurer Lösung wird sodann die Oxalsäure, bezw. die salpetrige Säure in bekannter Weise durch das $KMnO_4$ oxydiert. — Man führt die Bestimmung in der Weise aus, daß man eine neutrale Lösung von

1) Chem.-Ztg. 1903, 809. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1902, 375.
3) Compt. rend. 135, 1339.

Hydroxylaminsulfat oder -chlorhydrat mit mehr als der äquimolekularen Menge Dinatriumoxalat versetzt und sodann mittels $KMnO_4$-Lösung titriert. Das Gewicht des vorhanden gewesenen Hydroxylamins ergibt sich aus $0{,}132 \times n \times \Theta$, wobei n die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lösung, Θ den Titer der letzteren in Mol. angibt. Das Hydroxylaminoxalat kann umgekehrt sehr gut zur Einstellung einer $KMnO_4$-Lösung dienen und zwar entfärben 50 ccm einer 1 %igen Hydroxylaminoxalatlösung genau 16 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$-Lösung.

Zur Prüfung der Salpetersäure auf Jod und Jodsäure schreibt die niederländische Pharmakopöe Schwefelwasserstoff vor, was nach B. J. Bruining[1]) wenig empfehlenswert ist. Derselbe hat dagegen mit Ferrosulfat gute Erfolge erzielt. Man verdünnt etwa 1 ccm der zu prüfenden Säure mit 7 ccm Wasser, gibt 2—3 g Ferrosulfat zu und kocht, bis die anfänglich auftretende schwarze Farbe in gelb übergegangen ist, wobei die Jodsäure reduziert und Jod abgeschieden wird, welches nach dem Erkalten mit Hilfe von Chloroform nachgewiesen werden kann. Konzentrierte Salpetersäure gibt die Reaktion nicht.

Über die Anwendbarkeit der Schlösingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen; von P. Liechti und E. Ritter[2]). Die Schlösingsche Methode, welche auf der Zersetzung des betr. Nitrats mit Eisenchlorür und konzentr. Salzsäure bei Luftabschluß beruht, wurde von den Verff. an verschiedenen Substanzen nachgeprüft. Sie fanden die Methode als außerordentlich brauchbar, auch bei Substanzen, welche nur sehr wenig Nitrat-N enthielten. Die direkte Messung des entwickelten NO ist der Titration der aus dem Gase durch Oxydation erhaltenen Salpetersäure vorzuziehen.

Phosphor.

Die Löslichkeit des Phosphors behandelte eine Arbeit von Stich[3]), die zu folgenden für die Praxis wichtigen Daten führte: Es lösen 100 T. Mandelöl 1,25 g Phosphor, Ölsäure 1,06 g, Paraffin 1,45 g, Wasser 0,0003 g, Essigsäure 0,105 g. In Glycerin ist Phosphor nicht löslich. Es bildet sich vielmehr schon während des Lösungsaktes gelber Phosphor resp. Phosphorsuboxyd.

Phosphor als Katalysator; von C. Stich[4]). Verf. hat festgestellt, daß in öligen Lösungen durch den Phosphor die Säurebildung beschleunigt wird, und zwar z. T. durch Sauerstoffübertragung, die durch Terpentinöl wiederum beschränkt wird. Wässerige Phosphorlösungen dagegen, die 3 mg in 1 l enthielten, zeigten auch bei inniger Berührung mit Luft keinen aktivierten Sauerstoff.

Über die Jodometrie des Phosphors; von E. Rupp[5]). Verf. hat gefunden, daß freier Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst bei

1) Pharm. Weekbl. 1903, No. 46; d. Pharm. Ztg. 1903, 974.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 205. 3) Pharm. Ztg. 1903, 343.
4) Pharm. Ztg. 1903, 304. 5) Arch. d. Pharm. 1903, 321.

Gegenwart von Wasser mit Jod quantitativ nach der Gleichung $P_2 + 10\,J + 5H_2O = P_2O_5 + 10\,HJ$ reagiert, sodaß aus der Menge des gebundenen Jods die Menge des Phosphors berechnet werden kann. Auch roter Phosphor reagiert bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff mit Jod quantitativ, obgleich der rote Phosphor in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist.

Zum quantitativen Nachweis von Phosphor in öliger Lösung verfährt man nach W. Straub[1]) folgendermaßen: Phosphorhaltiges Öl wird in Mengen von 5—50 g in einem Scheidetrichter mit der dreifachen Menge 1—3 %iger Kupfersulfatlösung fünf Stunden lang geschüttelt. Dabei bildet sich eine anfangs durch das Kupferphosphür braun gefärbte Emulsion, deren Farbe allmählich in hellblau übergeht und dadurch die Beendigung der Oxydation anzeigt. Man läßt alsdann das Gemisch sich in zwei Schichten trennen, worauf aller Phosphor sich in der wässerigen Flüssigkeit befindet und darin mit Leichtigkeit bestimmt werden kann. Straub hat mit dieser Methode nachgewiesen, daß der Phosphorgehalt eines sechs Wochen aufbewahrten Öles sich nicht geändert hatte. Die von Ekroos[2]) geäußerte Ansicht, der Phosphor ginge mit dem Öl irgend welche Verbindung ein, ist nach seiner Meinung nicht mehr haltbar. Eine Andeutung des Phosphorgehaltes eines Öles ist vielmehr auf schlechten Verschluß der Flaschen zurückzuführen.

Zu der vorstehenden Methode bemerkte J. Katz[3]), daß dieselbe zweckmäßiger in folgender Weise auszuführen sei: 10 g Phosphoröl oder eine entsprechende Menge einer anderen Phosphorlösung, welche jedoch nicht mehr als 0,1 g Phosphor enthalten soll, werden mit 20 ccm einer 5 %igen Kupfernitratlösung heftig geschüttelt, bis die Bildung einer beständigen schwarzen Emulsion erreicht und aller Phosphordampf verschwunden ist. Darauf werden 50 ccm Äther zugegeben und von neuem geschüttelt; dann werden 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd oder soviel zugegeben, daß beim kräftigen Umschütteln die Schwarzfärbung völlig verschwindet. Die wässerige Flüssigkeit wird von der Ätherlösung getrennt, letztere noch dreimal mit je 10—20 ccm Wasser ausgeschüttelt und die vereinigten Ausschüttelungen nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade bis auf 10—20 ccm eingedampft. Die Flüssigkeit wird filtriert, das Filtrat mit soviel Ammoniak versetzt, daß der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst ist, und die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamixtur gefällt und zur Wägung gebracht. Die Abänderungen der Methode beruhen auf den Beobachtungen, daß Kupferphosphür durch Wasserstoffsuperoxyd, namentlich bei Gegenwart von Äther, fast momentan oxydiert wird, daß weiter diese Oxydation durch Kupfernitrat (an Stelle des Sulfates) noch gefördert wird und eine Ausscheidung von basischem Magnesiumsulfat bei der Fällung mit Magnesiamixtur bei Anwendung von Kupfernitrat vermieden wird.

1) Arch. d. Pharm. 1903, 335. 2) dies. Ber. 1898, 556.
3) Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversamml. zu Cassel, 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 683.

Phosphorsuboxyd (P_4O) wird erhalten, wenn gewöhnlicher Phosphor in wässerig-alkoholischem Alkali gelöst und die Lösung mit verdünnter Säure gefällt wird. Eine zweite Gewinnungsart ist die, daß man Essigsäureanhydrid auf eine Eisessiglösung von unterphosphoriger Säure einwirken läßt. Dieser neue Körper unterscheidet sich in der Hauptsache vom Phosphor dadurch, daß er sich in einer eiskalten alkoholisch-wässerigen Lösung von Alkali immer vollkommen klar, stets ohne Gasentwickelung, wie auch eben so schnell etwa löst, wie zerriebenes Natriumchlorid in Wasser, während Phosphor immer nur langsam, stets unvollkommen unter Gasentwickelung in Lösung geht. Damit ist auch gleichzeitig der Beweis geliefert, daß ihm kein Phosphor beigemengt ist. Durch Tierversuch hat R. Kobert[1]) festgestellt, daß Gaben von 0,5 bis 1 g Phosphorsuboxyd mehrere Tage hintereinander frühmorgens unter Fleisch einem Mittelhunde gereicht, keinerlei Störungen des Wohlbefindens hervorriefen. Auf Grund dieses Ergebnisses kommt Verfasser zu dem Schluß, daß die Giftwirkung des Phosphors nicht einer seiner Oxydationsstufen, sondern nur ihm allein zukommt. Auch ist hierdurch der Beweis geliefert, daß das von Michaelis dargestellte Phosphorsuboxyd frei von Phosphor ist; denn es hätte mindestens Erbrechen und Appetitlosigkeit, wenn nicht schwere Vergiftung eintreten müssen, selbst wenn der Phosphorgehalt nur 1 % betragen hätte. Vom arzneilichen Standpunkte aus hält Kobert es auch für wertlos.

Eine neue gewichtsanalytiscke Bestimmung der Phosphorsäure und Magnesia nach der Molybdänmethode empfiehlt Riegler[2]). Er versetzt die ammoniakalische Lösung von phosphormolybdänsaurem Ammon mit Chlorbaryum, wobei die Phosphorsäure quantitativ als phosphormolybdänsaures Baryum, $Ba_{27}(MoO_4)_{24}P_2O_8 + 24H_2O$ ausfällt. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Phosphates, welche höchstens 50 mg P_2O_5 enthalten darf, wird zum Kochen erhitzt und mit 50 ccm einer 25 %igen Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach zwei Minuten langem ruhigen Stehen wird zwei Minuten kräftig geschüttelt, nach zweistündigem Stehen abfiltriert und der Niederschlag mit einer 20 %igen Ammoniumnitratlösung ausgewaschen. Dann wird der Niederschlag vom Filter in einen Kolben gespritzt und in einigen ccm Ammoniak gelöst. Die 60—70 ccm betragende Flüssigkeit wird mit einem Überschusse, etwa 20—25 ccm 10 %iger Chlorbaryumlösung versetzt, durch gelindes Umschütteln gemischt und der Niederschlag nach dem Absetzen filtriert, gewaschen und bei 100° getrocknet. Durch Multiplikation des Gewichtes des Baryumphosphormolybdates mit 0,0175 erhält man die entsprechende Menge Phosphorsäure (P_2O_5). Infolge des hohen Molekulargewichtes der Verbindung kann man auf diese Weise noch sehr kleine Mengen Phosphorsäure genau bestimmen. Wie die Phosphorsäure kann man auch die Magnesia nach dieser Methode bestimmen, indem man die salpetersaure

1) Therap. d. Gegenw. 1903, 59. 2) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 21.

Lösung des Magnesiumammoniumphosphates mit molybdänsaurem Ammon versetzt und den Niederschlag in angegebener Weise weiter behandelt. Die Magnesia erhält man durch Multiplikation des Gewichtes des phosphormolybdänsauren Baryums mit 0,0099.

Zur Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure. Die Beeinflussung der Phosphormolybdänsäurereaktion durch Salzsäure und organische Säuren hat Reichard[1]) untersucht. Diese Reaktion ist eine der empfindlichsten, die wir haben, und doch kommt es zuweilen vor, daß sie überhaupt nicht oder nicht den quantitativen Verhältnissen entsprechend eintritt. Verf. fand, daß diese Eigenschaft hauptsächlich auf die quantitative Beschaffenheit der Lösungen des Ammoniummolybdates zurückzuführen ist. Der bei der Reaktion entstehende Niederschlag enthält auf 30 Mol. MoO_3 1 Mol. P_2O_5; es genügt jedoch nicht, das Ammoniummolybdat in diesem Überschusse anzuwenden, man erhält keine Fällung. Es ergaben sich, daß auf 1 Teil P_2O_5 200 Teile Ammoniumnitrat und zwar in mindestens 4%iger Lösung angewendet werden müssen, um mit Sicherheit eine quantitative Fällung zu erzielen. Die Einwirkung der Salzsäure ist eine die Fällung verhindernde, und zwar wirkt verdünntere Säure stärker als eine konz. Säure, die dieselbe Menge an Chlorwasserstoff enthält. Auch ist die Wirkung eine ganz verschiedene, je nachdem der Niederschlag bereits gefallen ist, oder erst in Gegenwart der Salzsäure fallen soll. Das letztere tritt nämlich unter Umständen nicht ein, während viel größere Mengen von Chlorwasserstoff den einmal gefallenen Niederschlag nicht mehr vollständig zu lösen vermögen. Man kann aber die Einwirkung der Salzsäure vollkommen beseitigen, wenn man die Lösung vorher neutralisiert oder alkalisch macht und dann mit Salpetersäure ansäuert. Der Zusatz von konz. Ammoniumnitratlösung kann überhaupt die Fällung außerordentlich begünstigen, sodaß auch der Überschuß an molybdänsauren Ammon wesentlich herabgesetzt werden kann. Von organischen Säuren wurde Weinsäure, Zitronensäure und Oxalsäure einer Prüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß die organische Natur an sich bereits einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion ausübt, da die Hinderung nicht verschwand bei Neutralisation. Der einzige Weg, diese Körper unschädlich zu machen, ist der, unlösliche Salze zu bilden, was ja bei der Weinsäure und der Oxalsäure unter Verwendung von Ammoniak keine Schwierigkeiten macht, während die bei der Zitronensäure zu verwendenden Basen, wie Baryum u. s. w., auch mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen bilden, sodaß eine Trennung auf diese Weise nicht möglich ist. Aus dem Verhalten der organischen Säuren läßt sich vermuten, daß noch manche andere organische Substanz eine Fällung nicht zustande kommen lassen wird.

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 833; d. Pharm. Centralh. 1903, 839.

Arsen.

Der Gutzeitsche Arsennachweis mittels Quecksilberchlorid. A. Gotthelf[1]) prüfte die verschiedenen Abänderungen der Gutzeitschen Arsenprobe hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Einfachheit in der Ausführung und empfiehlt folgende Ausführungsform als die beste: Die zu untersuchende Substanz bringt man mit 2 g granuliertem, arsenfreiem Zink und 20 ccm 38 %iger arsenfreier Salzsäure zusammen in ein kleines, ungefähr 60 ccm fassendes Kölbchen mit langem und engem Hals. In den letzteren bringt man zwei Wattepfropfen, von denen der obere vorher mit einer 20 %igen Bleiacetatlösung getränkt und dann getrocknet wurde. Auf die Mündung des Kölbchenhalses legt man ein Versuchspapier. Dasselbe besteht aus einem Stück reinem Filtrierpapier, welches an einer Stelle mit einigen Tropfen einer konz. alkoholischen Quecksilberchloridlösung befeuchtet und dann getrocknet wurde. 0,001 mg arseniger Säure sind nach einer halben Stunde durch eine ganz schwache, aber deutliche Färbung des Versuchspapiers kenntlich. Da die arsenige Säure viel leichter zu Arsenwasserstoff zu reduzieren ist, als die Arsensäure, somit von ersterer Säure verhältnismäßig viel kleinere Mengen nachgewiesen werden können als von der letzteren, so wird Arsensäure vor Anstellung des Versuches reduziert. Um z. B. im Natriumphosphat Arsen nachzuweisen, übergießt man 0,5 g desselben in einem Bechergläschen mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 5 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure, erwärmt ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade und nimmt mit dieser Lösung die Arsenprobe vor. Unterphosphorigsaure Salze müssen zunächst oxydiert werden, da sich sonst Phosphorwasserstoff bilden kann, welcher das Versuchspapier intensiv gelb färbt. Zur Oxydation übergießt man 0,5 g des Salzes vorsichtig mit 5 ccm Salpetersäure und dampft zur Trockne. Im Rückstande reduziert man die Arsensäure zu arseniger Säure, wie vorher beschrieben, und führt erst dann die Arsenprobe aus. Ebenso wie PH_3 muß auch die gleichzeitige Anwesenheit von SH_2 und SbH_3 ausgeschlossen und Schwefel, Phosphor und Antimon mit Salpetersäure in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt werden.

Nachweis von Arsen neben Antimon-, Schwefel- und Phosphorwasserstoff. Die überaus große Empfindlichkeit des Sublimatpapiers gegen AsH_3, PH_3, SbH_3 und SH_2 veranlaßte R. Lochmann[2]) nach Reaktionen zu suchen, nach denen man die einzelnen auf dem Papier erzeugten Flecke sicher unterscheiden hönnte. Dabei wurde folgendes gefunden: Die Arsenflecke sind, je nach dem Gehalte des Wasserstoffes an Arsenwasserstoff, zitronengelb, orangegelb, braun oder sogar schwarz. Die Antimonflecke sind mehr bräunlich bis graubrau. Die Schwefelwasserstoffflecke sind blaßgelb und meist an den Rändern gefärbt, während die Mitte des Fleckes fast ungefärbt ist; sie sind nicht beständig, da nach längerem Liegen

1) d. Pharm. Centralh. 1903, 914.
2) Pharm. Prax. 1902, Dezemb.; d. Pharm. Ztg. 1903, 185.

des Papieres der Fleck verschwindet. Die Phosphorwasserstoffflecke sind zitronengelb. Befeuchtet man die Flecke mit 10%igem Ammoniak, so entsteht bei Antimon und Arsen, wenn auch die Flecke so schwach sind, daß man sie kaum sieht, sofort eine tiefe Schwarzfärbung; bei Phosphor- und Schwefelflecken bleibt die Stelle unverändert. Legt man das Papier auf einen Porzellanteller und gießt 1%ige alkoholische Rhodankaliumlösung darüber, so färbt sich der Antimonfleck schiefergrau bis schwarz, während der Arsenfleck gelb bleibt oder höchstens gelbbraun wird, wenn er vorher schon einen Stich ins Braune hatte. Bei Gasgemischen läßt sich natürlich nicht konstatieren, ob Antimon-, Arsen-, Phosphor- oder Schwefelwasserstoff anwesend war. Für eine Vorprobe ist die Reaktion jedoch gut zu brauchen. Prüft man die einzelnen Gasarten in reinem Zustande auf ihr Verhalten zu Sublimat durch Einleiten in eine 5%ige Lösung, so zeigt sich, daß sämtliche Gasarten, selbst in geringen Spuren, Fällungen erzeugen, die in frischem Zustande unter dem Mikroskop einander völlig ähnlich, schollenförmig und weißlich bis bräunlich sind. Nach zwölfstündigem Stehen jedoch tritt eine Veränderung ein, und zwar entstehen bei Arsenwasserstoff Sterne, bei Phosphorwasserstoff Nadeln, bei Antimon- und Schwefelwasserstoff bleiben Schollen.

Die Absorption gelöster Arsenverbindungen durch Tierkohle haben J. Marshall und A. Ryan[1]) nachgewiesen, indem sie Lösungen von arseniger Säure durch Tierkohle filtrierten. Dabei zeigte sich, daß auch nach sehr sorgfältigem Auswaschen der Kohle doch noch etwa 65% der ursprünglich in der Lösung vorhanden gewesenen arsenigen Säure zurückgehalten wurde, in einem anderen Falle wurden nur 39% zurückgehalten.

Eine maßanalytische Bestimmung von Arsen beschrieb Kleine[2]). Das nach der Destillationsmethode erhaltene Schwefelarsen wird mit kaltem Wasser gewaschen und in Ammoniak gelöst und das Filter mit stark ammoniakalischem Wasser gewaschen. Zu dieser Lösung gibt man 50 ccm ammoniakalische Kadmiumlösung (20 g Kadmiumsulfat in 400 ccm Wasser gelöst und mit 600 ccm Ammoniak (0,96) vermischt) und läßt einige Zeit stehen, bis sich das gebildete Schwefelcadmium zu Boden gesetzt hat. Dann filtriert man, wäscht mehrmals mit Wasser aus und titriert nach Zugabe von Salzsäure und Stärkelösung mit Jodlösung (7,928 g Jod und 25 g Jodkalium in 1 l), wobei 1 ccm Jodlösung = 0,00156 g Arsen ist. Bei der Destillation muß man das Mitreißen von Eisenchlorid, daß bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelbildung Veranlassung gibt, durch Anwendung genügend großer Destillationskolben (mindestens 750 ccm) vermeiden.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung; von F. W. Küster und G. Dahmer[3]). Die Tatsache, daß wässerige Lösungen von As_2O_3 durch H_2S nicht gefällt,

---

1) Americ. Journ. of Pharmacie 1903, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 543.
2) Chem.-Ztg. 1903, 729. 3) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 33. 105.

sondern gelb gefärbt werden, erklärt man durch die Annahme kolloidal gelösten As_2S_3. Letzteres wird durch gewisse Zusätze, namentlich Säuren gefällt. Die Untersuchung der Verff. hat nun ergeben, daß beim Einleiten von H_2S in wässerige Arsentrioxydlösungen sich nicht nur quantitativ das Trisulfid bildet, sondern auch quantitativ bestehen bleibt, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt wird. Es konnten von dem sonst außerordentlich schwerlöslichen (sogen. unlöslichen) As_2S_3 in kolloidalem Zustande über 2,3 g in 100 ccm Wasser lange Zeit gelöst bleiben.

Wismut.

Als neue Verunreinigung des reinen Wismuts des Handels hat Adie[1]) Kieselsäure bezw. Silicium aufgefunden neben einem gefärbten, noch nicht näher charakterisierten Körper. Dieser eventuelle Siliciumgehalt ist bei der Fabrikation von Wismutpräparaten deshalb zu beachten, weil Verfasser demselben die unangenehme Eigenschaft verschiedener Wismutsalze zuschreibt, trübe Lösungen zu geben und in Berührung mit schleimigen Mixturen letztere zu koagulieren. Welche Wismutsorten des Handels, das sächsische oder das von Neu-Südwales, diese bisher scheinbar nicht beobachtete Verunreinigung aufweist, ist nicht gesagt.

Kolloidales Wismutoxyd (Bismon); von Kinner[2]). Das von Kalle & Co. hergestellte kolloidale Wismutoxyd ist nach den Angaben der Fabrik eine Verbindung des lysalbin- und protalbinsauren Natrons und des Wismutmetahydroxydes, deren chemische intramolekulare Beschaffenheit sich unserer Kenntnis noch entzieht. Es enthält 20 % metallisches Wismut und besitzt das spez. Gew. 1,61. Das kolloidale Wismutoxyd löst sich in kaltem und heißem Wasser. Die Lösungen bis zu 25 % haben eine gelbrote Farbe mit schwacher Opaleszenz, sind geschmacklos und noch hinlänglich leicht beweglich, während Lösungen mit höherem Gehalt bis zu 50 % eine sirup- bis gallertartige Konsistenz annehmen. In Berührung mit Zink, Zinn, Blei und Eisen scheidet eine 10 %ige Lösung keinen Niederschlag ab und greift die Metalle nicht an. Schwefelwasserstoff gibt in einer 50 %igen Lösung weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag, sondern erzeugt nur eine schwarzbraune Färbung. Das kolloidale Wismutoxyd wird in der Weise dargestellt, daß man in erhitzter, verdünnter Natronlauge Eiereiweiß löst, filtriert und dialysiert, bis alle freie Natronlauge verschwunden ist. In diese dialysierte Lösung gibt man eine Lösung von salpetersaurem Wismut in Glyzerin. Dabei entsteht durch doppelte Umsetzung ein Niederschlag von Protalbin- bezw. Lysalbinwismut, während salpetersaures Natron in Lösung bleibt. Gibt man jetzt Natronlauge zu, so wird die salzartige Verbindung zerlegt, Protalbin- und Lysalbinsäure gehen als Natronsalz und das

1) Chem. and Drugg. 1903, No. 122; d. Pharm. Ztg. 1903, 615.
2) Münch. med. Wchschr. 1903. 1254.

Wismut als kolloidales Wismutmetahydrat in Lösung. Zur Entfernung des Glyzerins, des salpetersauren Natrons und der überschüssigen Natronlauge wird die Lösung dialysiert und dann im Vakuum unter 60° zur Trockne eingedampft, wobei das Metahydrat wahrscheinlich in Oxyd übergeht, wofür die rötliche Farbe spricht. Die wässerigen Lösungen des kolloidalen Wismutoxydes stellt man sich am besten aus dem Pulver im Wasserbade unter Umrühren bei 5—10 Minuten dauerndem Erhitzen dar. Nach der Erfahrung des Verf. ist das Präparat ein Darmadstringens von sehr günstiger Wirkung. Am besten sind Gaben von 0,25—0,50 g, 3—6 mal täglich verabfolgt.

Kolorimetrische Bestimmung des Wismuts. Bekanntlich erhält man, wenn eine saure wässerige Lösung eines Wismutsalzes mit einer wässerigen Kaliumjodidlösung behandelt wird, einen braunen Niederschlag von Wismutjodid. Wenn man umgekehrt eine Wismutlösung zu einer Kaliumjodidlösung hinzusetzt, so erhält man zunächst keinen Niederschlag, sondern eine mehr oder weniger dunkle orangegelbe Färbung. Erst nach Zusatz von einem Überschuß von Wismutlösung erfolgt die Bildung eines Wismutjodidniederschlages. Verf. hat nun festgestellt, daß, falls man die Wismutlösung mit ihrem gleichen Volumen 30grädigen Glyzerins versetzt, der Zusatz von Kaliumjodid keinen Niederschlag veranlaßt, sondern nur eine Orangefärbung. Das Wismutjodid BiJ_3 bleibt infolge des Glyzeringehaltes in Lösung. Auch umgekehrt, d. h. wenn man die Wismutlösung zur Jodkaliumlösung zusetzt, verhindert das Glyzerin jede Fällung. Dabei ist die orangegelbe Farbe proportional der Menge Jodkalium, die der Wismutlösung im Überschuß zugesetzt war, und ebenfalls proportional der Menge Wismutlösung, die der Jodkaliumlösung im Überschuß zugesetzt war. Auf diese Beobachtungen gründet P. Planès[1]) eine kolorimetrische Methode der Wismutbestimmung.

Bor.

Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure. W. Herz[2]) hat die Angabe in Dammers Handbuche der anorgan. Chemie, daß Borsäure in Salzsäure leichter löslich sei als in Wasser, nicht bestätigt gefunden. Die Löslichkeit wird vielmehr bei steigendem Chlorwasserstoffgehalt immer kleiner und erreicht schließlich einen innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert.

Gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure und starken Säuren; von W. Herz[3]). Borsäurelösungen können nicht direkt titriert werden, weil die Borsäure zu schwach ist, um durch Indikatoren den Neutralisationspunkt erkennen zu lassen. Dem wird leicht abgeholfen durch Zusatz von Mannit (oder anderen höheren Alkoholen), wodurch Alkoholborsäuren von so hohem Dis-

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVIII, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1903, 981. 2) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 33. 355. 3) ebenda 353.

soziationsgrade entstehen, daß sie mit Phenolphthaleïn als Indikator titriert werden können. Unter Verwendung eines geeigneten Indikators, der auf schwache Säuren nicht reagiert, lassen sich starke Säuren und Borsäure gleichzeitig titrieren. Zur Lösung der starken Säure und der Borsäure wird Nitrophenol als Indikator zugefügt und die farblose Lösung bis zur Gelbfärbung mit Natronlauge titriert; die verbrauchte Lauge entspricht der starken Säure. Dann wird zur Lösung Mannit hinzugefügt und Phenolphthaleïn als Indikator, erwärmt und mit Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Die jetzt verbrauchte Lauge entspricht der Borsäure.

Kohlenstoff.

Künstlicher Graphit. Die International Acheson Graphite Company[1]) in Niagara Falls hat neuerdings die Graphitherstellung aus Kohle im Großen auf elektrolytischem Wege mit großem Erfolg aufgenommen. Die Gesellschaft arbeitet nach zwei Richtungen, einerseits verwandelt sie vorher geformte Gegenstände aus Kohle in Graphit, andererseits stellt sie aus roher Kohle Graphitpulver her, welches an Stelle feinverteilten natürlichen Graphits angewendet werden soll. Die dazu benutzten Öfen sind stets Widerstandsöfen. Zusätze von Oxyden wie Eisenoxyd zu Kohle bewirken eine schnellere Graphitierung. Offenbar spielt hierbei eine vorübergehende Bildung und Zersetzung von Carbiden eine wichtige Rolle. Man gewinnt schuppigen bis blättrigen Graphit, sowie dichten Graphit, welcher zur Herstellung von Bleistiften gut verwendbar ist, sowie auch eine feine Art, welche zur Galvanoplastik sich brauchbar erweist.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen ist G. Bodländer[2]) patentiert worden. Der Gasstrom wird an den beiden aus unangreifbarem Metall bestehenden Elektroden eines Elementes vorbeigeführt, bei welchem die eine Elektrode in die Lösung einer Säure oder eines Neutralsalzes, die andere in die Lösung eines Bikarbonats oder in die Suspension eines unlöslichen Karbonats taucht. Bei einem solchen Element mit Wasserstoff- oder Sauerstoffelektroden sind in der Bikarbonatlösung HCO_3-Ionen und H-Ionen vorhanden. Die Konzentration der ersteren ändert sich kaum merklich, solange die Menge des gelösten Bikarbonats und des Wassers unverändert ist. Die Menge der Wasserstoffionen hängt dagegen von der Menge der gelösten freien Kohlensäure ab und damit von dem Partialdruck der Kohlensäure in dem Gasgemisch. In der sauren Flüssigkeit sind nun von vornherein soviel Wasserstoffionen vorhanden, daß ihnen gegenüber die von der Kohlensäure gelieferten verschwinden. In der Bikarbonatlösung sind weit weniger Wasserstoffionen vorhanden. Je mehr Kohlensäure der Gasstrom enthält, umsomehr Wasserstoffionen enthält die Bikarbonatlösung, um so geringer ist die Tendenz zur Bildung neuer

1) Chemische Industrie 1903, 86. 2) d. Pharm. Ztg. 1903, 542.

Wasserstoffionen in der Bikarbonatlösung, um so geringer also auch die elektromotorische Kraft der Kette, welche diese Tendenz zum Ausdruck bringt. Aus der Messung der elektromotorischen Kraft des Elementes während des Gasdurchganges kann man demnach den Gehalt des Gasgemisches an Kohlensäure berechnen. (D. R.-P. No. 139 649 von Dr. Guido Bodländer in Braunschweig.)

Silicium.

Siloxicon; von E. G. Acheson [1]). Verf. hat die Zahl der von ihm im elektrischen Ofen hergestellten Stoffe, unter denen das Karborundum und der künstliche Graphit die bekanntesten sind, abermals vergrößert, und zwar durch eine Reihe von silicium-sauerstoffkohlehaltigen Verbindungen, denen er den gemeinsamen Namen »Siloxicon« beigelegt hat. Anstatt, wie bei der Erzeugung von Karborundum, Kieselerde mit Kohle in etwas größerer Menge, als zur Reduktion der ersteren erforderlich ist, zu vermischen, ist der Kohlegehalt in den zur Herstellung der neuen Verbindungen bereiteten Mischungen nicht hinreichend, um die ganze darin enthaltene Menge Kieselerde zu reduzieren. Die Reduktion ist daher unvollständig, eine gewisse Menge Sauerstoff bleibt in chemischer Verbindung mit dem Silicium, und es bilden sich Verbindungen, die etwa den Formeln Si_2C_2O, Si_7C_7O und anderen entsprechen. Um diese zu erzeugen ist es notwendig, die Temperatur des elektrischen Ofens unterhalb der für die Herstellung von Karborundum erforderlichen zu halten, da sonst Zersetzungen eintreten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich angeblich durch ihre hochfeuerfesten Eigenschaften aus, sie sind unlöslich in Eisen, werden von sauren und basischen Schlacken nicht angegriffen und lassen sich bequem in eine beliebige Form bringen. Schmelztiegel aus Siloxicon sollen die aus Ton oder aus Ton und Graphit hergestellten übertreffen, da sie unter Gasen nicht zu leiden haben.

b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Natrium, Kalium, Caesium, Rubidium, Lithium, Ammonium.

Darstellung von Brom- und Jodverbindungen der Alkalien. In eine konzentrierte Lösung von Alkalihydraten oder -Karbonaten wird Brom oder Jod bis zur Sättigung eingeleitet, die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Salzen getrennt, abermals mit Alkalihydrat oder -Karbonat gesättigt und wiederum Brom oder Jod eingeleitet. Diese Operationen werden abwechselnd so lange wiederholt, bis der Chlorgehalt der Mutterlauge so groß geworden ist, daß eine Aufarbeitung bezw. Zersetzung derselben notwendig wird. D. R.-P. No. 138 008 von Deutsche Solvay-Werke, A.-G. in Bernburg [2]).

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 635. 2) d. Pharm. Ztg. 1903, 152.

Der Nitritgehalt des Natriumhydroxydes führt nach Stolba[1]) bei der Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode von Ulsch zu auffallend hohen Resultaten, weil derartige nitrithaltige Natronlauge bei der Reduktion mit Eisen Ammoniak entwickelt. Der Nitritgehalt erklärt sich daraus, daß man das Natriumhydroxyd zur Entfernung von Ferrocyaniden, Sulfiten u. s. w. mit Natriumnitrat behandelt. Es empfiehlt sich daher, das Natriumhydroxyd durch Destillation mit einigen Stücken Aluminium auf Nitritgehalt zu prüfen.

Über den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Ätznatron berichteten Küster und Grüters[2]). Während es länger bekannt ist, daß Sodalösung beim Kochen aus der Luft Kohlendioxyd unter Bikarbonatbildung aufnimmt, ist es jetzt festgestellt, daß sie unter Umständen solches an die Atmosphäre abgibt, wenn die Gleichgewichtsspannung des Kohlendioxydes in der Lösung größer ist, als der Partialdruck desselben in der Atmosphäre. Bei Versuchen unter Ausschluß der Luft zeigte es sich, daß die Bildung von Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd regelmäßig vor sich geht. Je mehr sich das Natriumhydroxyd in der Lösung anreichert, um so langsamer entweicht das Kohlendioxyd. Aus Normallösung entweichen in ungefähr 11 Stunden 10 %, in 38 Stunden 16 % der Säure, aber die Verluste gehen selbst bei noch größerer Konzentration des Ätznatrons regelmäßig weiter.

Natürliche Soda in Togo. Kersting übersandte aus Togo dem Kolonialwirtschaftlichen Komitee zwei Proben von Salzen, die von Fendler[3]) untersucht wurden. Die Salze, die in Togo viel gehandelt werden, erwiesen sich als anderthalbfach kohlensaures Natrium, eine natürliche Soda, sogenannte Trona aus Tripolis. Ein anderes, Kanna genanntes, gleichfalls in Togo sich findendes Salz, war unreine, natürliche Soda.

Jodhaltiges Natriumnitrit hat Stolba[4]) mehrfach gefunden und empfiehlt, das Nitrit daraufhin zu prüfen, ehe man es als Reagens auf Jod verwendet.

Borax als Urmaß in der Sättigungsanalyse zu verwenden wurde von R. Witte[5]) empfohlen. Zu diesem Zwecke wird reiner, durch Umkristallisieren gewonnener Borax in lufttrocknem Zustande zerrieben und zwischen Filtrierpapier gepreßt. Von dem trocknen Salze werden genau 38,2 g abgewogen und zu 1000 ccm gelöst. Von dieser Lösung sind alsdann 50 ccm mit einer Pipette abzumessen und nach Zusatz weniger Tropfen Dimethylamidoazobenzol mit der einzustellenden Salzsäure zu titrieren, bis die blaßgelbliche Färbung der Mischung eben in Nelkenrot übergeht. Wäre die Salzsäure normal, so würden hierzu genau 10 ccm erforderlich sein.

Schnelle Bestimmung des Kaliums im Kainit und Düngesalzen;

---

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 158. 2) Ebenda, Rep. 106.
3) Deutsche Kolonialztg. 1903, 328. 4) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 158.
5) Apoth.-Ztg. 1903, 450.

von M. Passon[1]). Das Verfahren stützt sich auf die Tatsache, daß Kaliumchlorid einen Niederschlag mit Platinchlorid in überschüssigem Weingeist gibt, während dies bei den Chloriden des Magnesiums, Natriums und Baryums nicht der Fall ist. Die Ausführung geschieht in der Weise, daß 10 g des Salzes in etwa 300 ccm salzsauren Wassers im Halbliter-Kolben gelöst und mit Baryumchlorid im Überschuß zur Überführung aller Sulfate in Chloride gekocht werden. Nach dem Erkalten wird mit 96 %igem Weingeist bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und filtriert. 25 ccm (= 0,5 g Substanz) werden mit 5 bezw. 15 ccm Platinchloridlösung und 125 ccm 96 %igem Weingeist versetzt, fünf Minuten gerührt und der Niederschlag durch einen Goochschen Tiegel abfiltriert. Nach dem Abwaschen mit Weingeist und Äther wird derselbe bei 100° zwei Stunden getrocknet und alsdann gewogen. Nach Auflösung des Niederschlages in heißem Wasser wird der Tiegel mit 80 %igem Weingeist, darauf mit Äther gewaschen, wiederum getrocknet und gewogen. Der Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Gewicht ist dasjenige des Kaliumplatinchlorids. Dies Verfahren hat sich den anderen gegenüber als ein sehr gut übereinstimmendes bewährt.

Die Bestimmung von Kalium chloricum in Tabletten und dergl. durch Reduktion des Chlorats mit Wasserstoff und Bestimmung des Chlorürs mit Silbernitrat gibt nach C. Carrez[2]) unsichere Resultate, weil die Reduktion meist nur unvollkommen verläuft. Sicherer und schneller bestimmt man den Chloratgehalt, wenn man 1,348 g der gepulverten Tabletten in einer 250 ccm fassenden Schale mit 2 ccm einer Lösung von kristallisierter Soda (1 : 5) vorsichtig erhitzt, bis eventuell Karamelisierung beginnt. Dann erhitzt man stärker, bis das Ganze sich zu einer umfangreichen schwammigen Masse aufgebläht hat und mit leichtem Knistern zu brennen beginnt. Ist das Brennen vorüber, so läßt man erkalten, löst die leichte Asche in 15—20 g Wasser, wäscht gut mit 5 ccm mit der dreifachen Menge Wassers verdünnter Salpetersäure nach, vereinigt die erhaltenen Lösungen, fügt 11 ccm 1/10 Silbernitrat zu, füllt mit Wasser auf 110 ccm auf, schüttelt um, läßt kurze Zeit absetzen und filtriert durch ein trocknes Filter. Zu 100 ccm des Filtrats (= 1,225 g Tabletten) gibt man dann etwa 15 ccm Ammoniak, 10 ccm 1/5-Normal-Kaliumcyanid und 20 Tropfen Kaliumjodidlösung (1 : 10) und titriert das Gemisch mit 1/10-Silbernitrat, bis eine bleibende, leichte Trübung entsteht. Die Zahl der hierzu gebrauchten Kubikzentimeter $AgNO_3$ gibt direkt den Gehalt der Tabletten an $KClO_3$ in Centigramm an.

Vorkommen von Zink im Kalium chloricum; von D. Vitali[3]). Der Verf. weist darauf hin, daß das nach dem Verfahren von K. J. Bayer hergestellte Kaliumchlorat Spuren von Zink ent-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 1263; d. Pharm. Centralh. 1903, 206.
2) Rép. de Pharm. 1903, No. 3; d. Pharm. Ztg. 1903, 276.
3) Boll. chim. farm. 1902, 257.

halten kann. Nach dem Bayerschen Verfahren wird Zinkoxyd in Wasser suspendiert und Chlor eingeleitet; das gebildete Zinkchlorat wird mit Chlorkalium umgesetzt. Ein Gehalt des Kaliumchlorats an Zink kann namentlich bei der Verwendung desselben bei toxikologischen Analysen zu Irrtümern führen. Das Zink kann durch einen Zusatz von Schwefelammonium zu der Lösung des Kaliumchlorats und Abfiltrieren des gebildeten Zinksulfids entfernt werden.

Titration mit Kaliumjodat; von Launcelot W. Andrews [1]. Wird Kaliumjodid mit einer Lösung von Kaliumjodat in Gegenwart eines großen Überschusses Salzsäure titriert, so verläuft die Reaktion wie folgt: $2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3KCl + 3JCl + 3H_2O$. Das als Indikator zugesetzte Chloroform bleibt hier farblos, die darüber stehende Flüssigkeit wird jedoch von dem Jodchlorid hellgelb gefärbt. Wahrscheinlich wird das Jodchlorid, als das Salz einer sehr schwachen Base, hydrolysiert in eine neutrale oder schwach saure Lösung mit der Erzeugung des entsprechenden Hydroxyds und Säure, wie: $JCl + H_2O = JOH + HCl$, die gebildete unterjodige Säure erleidet sofortige Zersetzung in Jodsäure u. s. w., während die Hydrolysation bei einem großen Überschuß von Salzsäure verhindert ist. Eine Lösung von Kaliumjodat kann erfolgreich statt Chlorwasser verwendet werden. 9,7465 g saures Kaliumjodat wurden in Wasser zu 1 Liter gelöst, theoretisch sollte jedes Kubikzentimeter dieser Lösung äquivalent 16,6 mg Kaliumjodat sein. Zu 10 ccm reinem Kaliumjodid (20,6 g per Liter) wurden 5 ccm Chloroform, 20 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,21) zugesetzt und die Mischung in einer Flasche mit Glasstopfen von 250 ccm Inhalt mit Jodatlösung bis zur Entfärbung des Chloroforms titriert. 12,43 ccm Jodatlösung waren nötig. 0,20634 g Kaliumjodid wurden so gegen die genommenen 0,20600 g gefunden, oder 100,17 %. Ein anderer Versuch ergab 100 %. Chromate, freies Jod, Chlorate, arsenige Säure oder Chlorid, Antimon und Ferrosalze können in dieser Weise volumetrisch bestimmt werden. Freies Jod, Chlorate und arsenige Säure verlangen rauchende Salzsäure. Zu der Lösung eines Chlorats gibt man eine genau bekannte Menge Kaliumjodid, wenigstens mehr als ein Drittel des ganzen Volums rauchende, reine Salzsäure, verschließt die Flasche dicht mit dem Glasstopfen, läßt nach dem Schütteln 15 Minuten stehen und setzt 5 ccm Chloroform zu. Wird dieses blaßgelb statt violett gefärbt, so war ungenügend Jodid zugesetzt worden, und man beginnt den Versuch am besten von neuem. Nun wird Decinormaljodat unter Schütteln bis zur Entfärbung des Chloroforms zugesetzt. Jedes Kubikzentimeter der Decinormallösung ist äquivalent 2,782 (ClO_3). Bei arseniger Säure-Lösung (Verlauf der Reaktion: $2AsCl_3 + KJO_3 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + KCl + JCl + 4HCl$) gibt man soviel rauchende Salzsäure zu, daß

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. XXV, No. 7, Juli 1903, 756—61; d. Pharm. Ztg. 1903, 813.

diese 20 % der ganzen Mischung nach dem Ende der Titration beträgt, sodann 5 ccm Chloroform und eine so große Portion Decinormaljodat, als man glaubt nötig zu haben. Jedes Kubikzentimeter der Normallösung entspricht 9,9 mg arseniger Säure oder 7,5 Arsenik.

Zur Bestimmung von Caesium und Rubidium als Hydrosulfat und von Kalium und Natrium als Pyrosulfat stellte Browing[1]) eine Anzahl von Versuchen an, deren Ergebnisse sich im wesentlichen folgendermaßen zusammenfassen lassen: Die Salze des Caesiums und Rubidiums mit flüchtigen Säuren geben saure Salze des Typus $RHSO_4$, wenn man sie mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und auf 250—270° bis zur Gewichtskonsistenz erhitzt; sie liefern Neutralsalze vom Typus R_2SO_4 beim Glühen. — Natrium- und Kaliumsalze geben unter obigen Bedingungen Pyrosulfate des Typus $R_2S_2O_7$, welche beim stärkeren Erhitzen in neutrale Salze (R_2SO_4) übergehen. — Unter den gleichen Bedingungen gibt Lithium weder Hydrosulfate noch Pyrosulfate.

Zersetzung von Lithiumkarbonat durch Hitze. Lithiumkarbonat wurde von Lebeau[2]) im Platinschiffchen in einem Porzellanrohr erhitzt, das an dem einen Ende verschlossen und an dem anderen mit Quecksilberpumpe und Vakuummeter verbunden war. Das Erhitzen geschah durch Charpys elektrischen Schmelzofen, die Temperatur, welche durch ein thermoelektrisches Pyrometer angezeigt wurde, konnte sehr genau reguliert werden. Unter 600° C. fand keine Zersetzung statt, aber bei 660° C. bis 1000° C.; der Dissoziationsdruck stieg allmählich auf 91 mm Quecksilber. Durch Erhitzen über 600° C. und Auspumpen der gebildeten Kohlensäure wurde das Lithiumkorbonat vollständig zersetzt; nach dem Herausnehmen des Schiffchens fand man, daß alles Lithium verflüchtigt war und auf den oberen Teil der Porzellanröhre eingewirkt hatte. Lithiumkarbonat unterscheidet sich daher einerseits von den Alkalikarbonaten durch seine Dissoziation und anderseits von den Karbonaten der alkalischen Erden durch die Flüchtigkeit des Oxyds.

Studien über Ammoniumsalze; von Rich. Reik[3]).

Prüfung von Ammoniumchlorid. F. H. Alcock[4]) fand in Ammoniumchlorid, welches von einer renommierten Firma bezogen war, Blei (in einer 0,03 % Bleisulfat entsprechenden Menge), Kupfer und Spuren von Arsen. Er empfiehlt, diese von ihm beobachteten Verunreinigungen bei der Prüfung von Ammoniumchlorid besonders ins Auge zu fassen.

Für die *Darstellung von Ammonium jodatum* gab Wobbe[5]) folgende Vorschrift an: 6 Teile Kaliumjodid werden in 6 Teilen Wasser und 2,5 Teile Ammoniumsulfat in 5 Teilen Wasser gelöst. Beide Lösungen werden gemischt und 25 Teile Weingeist hinzu-

1) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 29, 140. 2) Compt. rend. 1903, 136 (21) 1256/7; d. Pharm. Ztg. 1903, 812. 3) Monatsh. f. Chem. 1902, No. 10. 4) Pharm. Journ. 1903, III, 434. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 88.

gefügt. Nach 12stündigem Absetzenlassen wird filtriert, der Niederschlag mit 10 Teilen Weingeist nachgewaschen, ausgepreßt und das Filtrat unter Zusatz von kleinen Mengen Ammoniakflüssigkeit zur Trockne verdampft.

Calcium, Strontium, Baryum.

Zur Prüfung von Calcium carbonicum auf Magnesium; von Rich. Witte [1]). Verf. fand bei der Prüfung von Calcium carbonicum auf Magnesium nach der von Hamburger [2]) angegebenen Methode, daß das bei verschiedenen Temperaturen gefällte Calciumcarbonat in Ammoniumchloridlösung in wechselnder Menge löslich ist und zwar je nachdem ob dasselbe in Form des Kalkspates (Romboïden) oder in Form des Aragonits (rhombische Prismen) vorliegt. Der bei gewöhnlicher Temperatur gefällte kohlensaure Kalk (Kalkspatform) ist leichter löslich als der in der Siedehitze gefällte (Aragonitform). Sind noch Spuren von Calciumchlorid oder Calciumsulfat im Calciumkarbonat vorhanden, so ist die Reaktion nach Hamburger noch stärker. Es muß in solchen Fällen das etwa in Lösung gegangene Calciumsalz durch oxalsaures Ammon entfernt werden.

Einige neue Reaktionen zur Unterscheidung der verbreitetsten natürlichen Karbonate sind von Hinden [3]) aufgefunden worden. Dieselben betreffen besonders die Unterscheidung des Calcits vom Aragonit und dieser beiden vom Dolomit und Magnesit auf chemischem Wege. Durch Aragonitpulver wird nach Beobachtungen von Meigen aus einer verdünnten Kobaltnitratlösung beim Kochen basisches Kobaltkarbonat gefällt, durch Calcit nicht. Aragonit fällt aus einer Ferrosulfatlösung grünschwarzes Ferroferrihydroxyd, während Kalkspat nur den geringen Gehalt an Ferrisalz als Ferrihydroxyd niederschlägt. Kalkspat und Dolomit sind am besten durch Schütteln von 1 g der gepulverten Substanz mit 5 g 10 %iger Ferrichloridlösung zu erkennen. Kalkspat gibt hierbei eine starke Kohlendioxydentwickelung, während die ganze Mischung unter reichlicher Ausscheidung von Ferrihydroxyd gelatiniert. In der durch Wasser verdünnten Lösung ist durch Kaliumrhodanid kein Ferrisalz mehr nachzuweisen. Kocht man gepulverten Kalkspat mit 10 %iger Kupfersulfatlösung, so scheidet sich basisches Kupferkarbonat aus. Dolomit und Magnesit fällen Ferrisalze aus ihren Lösungen nicht, aber beim Erwärmen, während Kupfersulfat durch beide Mineralien überhaupt nicht gefällt wird. Bei Anwendung salzsäurehaltiger Ferrichloridlösung läßt sich diese neue Unterscheidungsart mit der älteren Methode verbinden (Auftröpfeln von Säure auf das Gestein und Beurteilung desselben an der Heftigheit der Kohlendioxydentwickelung). Zur Prüfung an Handstücken benutzt man eine Lösung von 50 % Ferrichlorid, 5 % Salzsäure,

1) Apoth.-Ztg. 1903, 449. 2) Vgl. dies. Ber. 1898, 295.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 137 u. Chem.-Ztg. 1903, 122.

1,19 und 45 % Wasser. Zur quantitativen Schätzung gibt man zu 1 g Gesteinspulver 5 ccm 5%iger Kaliumrhodanidlösung und tropfenweise unter heftigem Schütteln solange 10%ige Eisenchloridlösung, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Die Anzahl der verbrauchten ccm Eisenchloridlösung mit 7 bis 7,5 multipliziert, gibt den Calcitgehalt in Prozenten mit für manche geologische Zwecke hinreichender Genauigkeit an.

Die Bildung des Chlorkalks; von F. Winteler[1]. Die Untersuchungen des Verf. führten zu folgenden Ergebnissen, deren mehr oder minder große Berechtigung wohl auch noch zu prüfen sein dürfte: 1. Trockenes Chlor reagiert nicht mit trockenem Kalkhydrat; das Chlorgas bildet mit Wasser erst ein Intermediärprodukt und das Wasser spielt beim Chlorierungsprozeß eine wichtige, gewissermaßen katalytische Rolle. 2. Das ad 1 gebildete »Chlorwasser« ist unterchlorige Säure und Salzsäure, welche im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sich das Gleichgewicht halten. 3. Der Chlorkalk hat keine einheitliche Formel, sondern besteht aus einem Gemisch von Verbindungen: a) $Ca<^{OH}_{Cl}$ neben $Ca<^{OCl}_{OH}$ und im Absättigen begriffener freier HOCl und HCl neben einem Überschuß an Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat; b) oder $Ca<^{Cl}_{Cl}$ neben $Ca<^{OCl}_{OCl}$ und freier, im Absättigen begriffener HOCl und HCl neben Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat; c) aus Umwandlungsprodukten dieser Verbindungen. Ob von den einen mehr oder weniger vorhanden sind, hängt von den Chlorierungsbedingungen ab: Temperatur, Wassergehalt, Schnelligkeit des Überleitens von Chlor u. s. w. 4. Im Chlorkalk findet sich basisches Calciumchlorid, eventuell auch basisches Calciumhypochlorit als ständiger Bestandteil.

Herstellung einer festen Hypochloritmasse. D. R.-P 145745. Eine Mischung von 60 Teilen Chlorkalk und 40 Teilen pulverförmigem kristallisierten Natriumsulfat werden ohne Anwendung von Wasser oder Wärme zusammengepreßt, wobei sich Natriumhypochlorit und Calciumsulfat bildet. Das Produkt ist völlig luftbeständig, dicht, fest, von geringem Volumen und bestimmtem Chlorgehalt[2].

Über die Löslichkeit des Calcium phosphoricum in Essigsäure. Nach dem D. A.-B. IV gibt die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in der Siedehitze hergestellte wässerige Lösung des Calciumphosphates (1 : 20) mit Ammoniumoxalat einen weißen Niederschlag. Ein nicht genannter Verf. teilte mit[3], daß es ihm weder bei einer Anreibung mit Wasser im Verhältnis von 1 : 20 mit nachherigem Zusatz von verdünnter Essigsäure durch Sieden eine Lösung herzustellen gelang, noch beim Erhitzen von 1 Calciumphosphat in 19 verdünnter Essigsäure. Im Handel war ein in verdünnter Essig-

1) Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 33, 161. 2) d. Pharm. Centralh. 1903, 894. 3) Pharm. Centralh. 1903, 299.

säure (1 : 20) leicht lösliches Calciumphosphat nicht zu haben, auch gelang es Verf. nicht, ein solches Präparat herzustellen. Wohl war der frisch gefällte, ausgewaschene und gepreßte Niederschlag in verdünnter Essigsäure löslich, nicht aber das getrocknete Präparat.

Trennung und Bestimmung von Baryum, Strontium und Calcium. Man bringt nach L. Robin[1]) die betreffende Substanz mit Salz- oder Salpetersäure in Lösung, macht die Lösung schwach ammoniakalisch und fügt ungefähr 2 % Ammoniumchlorid hinzu. Dann säuert man mit Essigsäure an, erhitzt zum Sieden, fügt eine gesättigte Lösung von Kaliumdichromat im Überschuß hinzu und läßt noch 5 Minuten sieden. Nach dem Erkalten filtriert man das Baryumchromat ab und wäscht es mit einer lauwarmen 0,5 %igen, mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten Lösung von Ammoniumacetat aus. Letzteres entfernt man durch Waschen mit einem 10 %igen Alkohol. Dann trocknet man den Niederschlag bei 100 bis 110° C. zwei Stunden lang und wägt. Die von Baryum befreite Flüssigkeit macht man ammoniakalisch, kocht, fügt dann 3—4 % reines kristallisiertes Ammoniumsulfat hinzu, kocht eine Viertelstunde lang, wobei die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß, und läßt dann erkalten. Das Strontiumsulfat wird abfiltriert, mit einer heißen 1 %igen ammoniakalischen Ammoniumsulfatlösung und dann mit 10 %igem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen und Veraschen wägt man das Strontiumsulfat. Das auf 80° erwärmte Filtrat wird mit Ammoniumoxalat versetzt und nach einer halben Stunde der gebildete oxalsaure Kalk abfiltriert. Man wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, trocknet und verascht den Niederschlag, um ihn in Karbonat oder Sulfat überzuführen.

Über den qualitativen Nachweis von Strontium mit Kaliumchromat; von C. Reichard[2]). Strontiumsalzlösungen geben nach den Untersuchungen des Verf.s mit Kaliumchromat Fällungen, wenn die Lösung mindestens 1,5 % Strontiumsalz enthalten. Zum qualitativen Nachweis des Strontiums ist diese Reaktion geeignet, da Baryumsalze nur von dem sauren Salze der Chromsäure gefällt werden und auch Calciumsalze unter den gleichen Bedingungen vom neutralen Salze nicht gefällt werden. Die Löslichkeit des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Strontiumchromates beträgt in Wasser von 20° C. etwa 1 %, von 50° C. etwa 2,5 %, bei 100° C. etwa 3 % und bei 10° C. nur 0,5 %.

Darstellung von Baryumchlorid. Das Verfahren bezweckt die Verwendung von gebrauchtem Eisenchlorid zur Herstellung von Baryumchlorid. Man mischt beispielsweise Lösungen von Baryumsulfid und Eisenchlorid mit einander und gewinnt Baryumchlorid aus der Lösung, oder man schmilzt Baryumsulfat, Kohle und Eisenchlorid zusammen und laugt das gebildete Baryumchlorid aus. Das

1) Compt. rend. 1903, Juli; d. Pharm. Centralh. 1903, 928.
2) Chem.-Ztg. 1903, 877.

gewonnene Eisensulfid kann geröstet werden. Engl. Patent 8184. J. Waldbauer, Löwen [1]).

Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Baryumkarbonat. Baryumkarbonat kommt entweder als Naturprodukt, Witherit (in Stücken und gepulvert) oder in präzipitiertem Zustand in den Handel. Zur Erkennung der Herkunft schlägt R. W. Moore [2]) folgendes Verfahren vor: 5 g werden in einem Erlenmeyerkolben in verdünnter Salzsäure gelöst und ein mit Bleiacetatlösung befeuchteter Papierstreifen in den Hals gesteckt, das Kunstprodukt verursacht gewöhnlich Schwarzfärbung (ungenügend gereinigt bei der Bereitung). Der in Salzsäure unlösliche Teil wird mit Natriumkarbonat und Salpeter geschmolzen und sodann auf Schwefelsäure und Baryum geprüft. Beide sind gewöhnlich in käuflichem präzipitiertem Baryumkarbonat vorhanden, was auf unzersetztes Baryumsulfat hinweist. Die Gegenwart von dem ursprünglichen Material und dem Zwischenprodukt in dem fertigen Artikel läßt sicher darauf schließen, daß ein aus dem Sulfat dargestelltes Kunstprodukt vorliegt. Die mikroskopische Prüfung gibt gewöhnlich ebenfalls durch die Gegenwart oder das Fehlen von Kristallen über den Ursprung Aufschluß, kleine Kristalle kommen jedoch zuweilen auch in der präzipitierten Ware vor.

Magnesium.

Die Löslichkeit von Magnesia usta und Zincum oxydatum in Wasser bestimmten Dupré jr. und Bialas [3]) auf Grund des elektrischen Leitungsvermögens. Verff. fanden, daß Magnesia usta sich bei 18° C. 1 : 172000 und Zincum oxydatum zu 1 : 236000 in Wasser löst. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des in Wasser gelösten Zinkoxydes ergab, daß sich bei 18° 1 Teil desselben in 217000 Teilen Wasser lösen.

Magnesiumkarbonat und Doppelverbindungen desselben; von G. v. Knorre [4]). Das neuerdings in Aufnahme gekommene *Magnesia-Pottascheverfahren* beruht auf folgender Umsetzung: Wird kristallisiertes Magnesiumkarbonat $MgCO_3 + 3H_2O$ in gesättigter Chlorkaliumlösung suspendiert und Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet, so scheidet sich ein kristallinisches Doppelsalz von Magnesiumkarbonat und Kaliumbikarbonat aus: $3MgCO_3 . 3H_2O + 2KCl + CO_2 = 2(KHCO_3, MgCO_3 . 4H_2O) + MgCl_2$. Die Verarbeitung des von der anhaftenden Mutterlauge befreiten Doppelsalzes auf Pottasche kann in der Weise erfolgen, daß es durch Wasser unter Druck bei etwa 140° zerlegt wird; es entweicht CO_2 und unter Abscheidung von dichtem, filtrierbarem, basischem Magnesiumkarbonat geht K_2CO_3 in Lösung. Oder das Doppelsalz wird durch Erhitzen in ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Kaliumkarbonat übergeführt: $2(KHCO_3 . MgCO_3 + 4H_2O) = K_2CO_3$

1) Chem.-Ztg. 1903, 797. 2) Journ. of Soc. of Chem. Ind. 1903, 197; d. Pharm. Ztg. 1903, 234. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 54.
4) Ztschr. f. anorg. Chem. 1903, 260.

$+ 2MgO + 9H_2O + 3CO_2$ und aus dem trockenen Rückstande die Pottasche durch Wasser ausgelaugt. — Ein Doppelsalz von Magnesiumkarbonat und Kaliumkarbonat der Zusammensetzung $MgCO_3$, $K_2CO_3 + 4H_2O$ läßt sich ebenfalls darstellen und zwar auf verschiedene Weise. Läßt man z. B. in überschüssige Kaliumkarbonatlösung tropfenweise unter Umschütteln Chlormagnesiumlösung einfließen bis zum Eintreten einer dauernden Trübung und filtriert dann, so scheidet sich aus dem klaren Filtrate das Doppelsalz $MgCO_3$, $K_2CO_3 + 4H_2O$ in kleinen Kristallen aus. Verf. berichtet dann noch über die Darstellungsbedingungen von wasserfreiem *Natrium-Magnesiumkarbonat* Na_2CO_3, $MgCO_3$ und *Ammonium-Magnesiumkarbonat*, wovon $NH_4HCO_3 . MgCO_3 + 4H_2O$ und $(NH_4)_2CO_3 . MgCO_3 + 4H_2O$ existieren.

Zink, Cadmium.

In *Zincum oxydatum purum* fand Rich. Witte[1]) einige Male Salpetersäure. Verf. vermutet, daß die betreffenden Fabrikanten das Zinkoxyd nicht aus Zinkkarbonat, sondern aus Zinknitrat hergestellt haben. Für die nächste Ausgabe des Deutschen Arzneibuches empfiehlt Witte die Aufnahme einer Prüfung des reinen Zinkoxyds auf Salpetersäure, und zwar in schwefelsaurer Lösung mit Ferrosulfat und Diphenylamin.

Zur jodometrischen Bestimmung des Zinks verfährt man nach E. Rupp[2]) folgendermaßen: 10 ccm einer ca. 5%igen Zinksulfatlösung werden mit 20 ccm $^1/_{10}$ n.-Kaliumferrocyanidlösung versetzt, etwas verdünnt und 30 Minuten sich selbst überlassen. Dann werden 20 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung hinzugefügt und nach einer Stunde mit $^1/_{10}$ n.-Thiosulfatlösung direkt im Fällungsgemisch titriert unter Zusatz von Stärkelösung. 1 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung entspricht 0,00981 g Zn.

Zur *Bestimmung des Zinks als Sulfid* empfiehlt A. Thiel[3]) das Glühen des Sulfids im Schwefelwasserstoffstrome als sicher und schnell. Gewichtskonstanz ist meist schon durch einstündiges Glühen erreicht.

Das reine Cadmium des Handels enthält nach den Untersuchungen von Barral und Gouy[4]) verschiedene Verunreinigungen. So fanden sie in einer in Stäbchen gegossenen Probe Blei, Kupfer, Spuren von Eisen und Zink und beträchtliche Mengen vom Aluminium. Eine als chemisch rein verkaufte elektrolytisch dargestellte Probe enthielt 0,45 % Blei und Spuren von Eisen, Aluminium und Zink. Wirklich chemisch reines Cadmium konnten die Verff. durch Elektrolyse einer reinen Cadmiumsulfatlösung erhalten, zu der das reine Salz des Handels nach mehrfachem Umkristallisieren verwandt wurde. Bei der Analyse von Cadmiumamalgam erhielten sie nach den gewöhnlichen Methoden ungenaue Resultate, weil die

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 450. 2) Arch. d. Pharm. 1903, 332.
3) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 1. 4) Chem.-Ztg. 1903, 828.

darin enthaltenen Cadmiummengen zu gering sind. Sie kamen zum Ziele, indem sie 3—4 g Amalgam 24—48 Stunden mit 50 ccm einer 5 %igen Lösung von chemisch reiner Salpetersäure digerierten, die Säure in eine Platinschale abgossen, und das Quecksilber auswuschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer war. Säure und Waschwasser wurden eingedampft, vorsichtig bei dunkler Rotglut geglüht und das Cadmiumoxyd gewogen. Quecksilber wird von chemisch reiner Salpetersäure nicht merklich gelöst, wenn der Gehalt der Säure an HNO_3 unter 20 % beträgt. Sobald jedoch Spuren von salpetrigsauren Dämpfen in der Säure zugegen sind, ist die Lösungsfähigkeit ganz bedeutend erhöht.

Quecksilber.

Zur Bestimmung des Quecksilbers empfiehlt F. M. Litterscheid[1]) folgende Methode: Quecksilberchloridlösung wird im 100 oder 200 ccm-Kolben mit überschüssiger $^1/_{10}$ n.-Kaliumdichromatlösung gemischt und unter Umschwenken mit ca. 10%igem Ammoniak tropfenweise bis zum deutlichen Vorwalten der alkalischen Reaktion versetzt. Während zehn Minuten wird noch öfters umgeschüttelt und sodann bis zur Marke aufgefüllt. Den Überschuß der angewandten Kaliumdichromatlösung ermittelt man nach 3—6stündigem Stehen in einem aliquoten Teile, etwa der Hälfte, des Filtrates. Das zuerst durchgelaufene wird wegen der Adsorption des Filtrierpapieres verworfen. Die Titration nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ n.-Thiosulfatlösung nimmt man am besten in einer Glasstöpselflasche vor. 1 ccm $^1/_{10}$ n.-Kaliumdichromatlösung entspricht 0,0276 g Hg.

Volumetrische Bestimmung von Quecksilber und Blausäure. Für eine Bestimmung der Blausäure und Cyanide, wie sie Launcelot W. Andrews[2]) vorschlägt, sind folgende Lösungen nötig: a. Dezinormallösungen von Salzsäure und von Kalium-(oder Natrium-)hydroxyd; b. eine nahezu gesättigte Lösung von reinem Paranitrophenol in Wasser. Die zu bestimmende Lösung von Blausäure oder einem einfachen Cyanid wird bis zu etwa 1 % Cyanwasserstoff verdünnt und mit 2 Tropfen Nitrophenol versetzt. Wenn letzteres die Lösung gelb färbt, muß Dezinormal-Salzsäure zugefügt werden, bis die Farbe fast verschwindet; ist die Lösung farblos, so gibt man Dezinormalkaliumhydroxyd bis zur sehr schwachen Gelbfärbung hinzu. Nun wird ein Überschuß von Quecksilberchloridlösung (15 oder 20 ccm) beigegeben, umgerührt und eine Stunde bei Lufttemperatur stehen gelassen. Z. B. wurden 50 ccm einer 3,40%igen Blausäure in eine 500 ccm-Flasche gegeben, zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. 5 ccm dieser Lösung wurden mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Quecksilberchloridlösung gemischt, eine Stunde stehen gelassen und wie beschrieben titriert. Nötig waren

---

1) Arch. d. Pharm. 1903, 306. 2) Am. Chem. Journ. Vol. 30, No. 3, 1903, 187—193; d. Pharm. Ztg. 1903, 923.

6,30 ccm $^1/_{10}$-Normal-KOH, äquivalent zu 0,01704 g HCN = 3,408 %. Für die Bestimmung von Quecksilber ist außer den eingangs benannten Lösungen noch eine annähernd normale, gegen Nitrophenol neutrale Lösung von Blausäure nötig. Diese wird bereitet durch Auflösen von 68—80 g besten käuflichen Kaliumcynanids in 0,5 Liter Wasser, Zusatz von 5 g Baryumchlorid in gesättigter Lösung und Abfiltrieren des Karbonats, welches sonst die exakte Neutralisation beeinflussen würde. Zu dem Filtrat gibt man noch etwa 10 ccm Nitrophenollösung, sodann verdünnte Schwefelsäure, bis die gelbe Farbe blaß geworden ist, und beendigt die Neutralisation mit Dezinormalsalzsäure. Endlich wird zum Liter aufgefüllt und das Baryumsulfat, welches sich absetzen kann, nicht berücksichtigt. Die Lösung soll etwa 27 g HCN enthalten und farblos sein. Wenn es in Form von Nitrat vorliegt, so wird ein kleiner Überschuß von Natriumchlorid zugegeben. Organische Säuren dürfen nicht zugegen sein. Man macht zunächst neutral mit Nitrophenol, unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses, und gibt soviel Salzsäure hinzu, bis die gelbe Farbe fast verschwindet. Zu der so präparierten Lösung wird ein Überschuß neutraler Cyanwasserstoffsäurelösung gegeben und die Mischung wenigstens eine Stunde sich selbst überlassen, damit die Reaktion eintreten kann. Die gebildete Salzsäure wird, je nach der Verdünnung der Mercurilösung, mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-Kaliumhydroxydlösung titriert, bis bleibende hellgelbe Färbung auftritt. Ein sehr kleiner Überschuß Cyanwasserstoffsäure genügt; unnötiger Überschuß muß vermieden werden. Die Methode soll sehr gute Resultate geben; Verf. hat z. B. mit einer Lösung gearbeitet, die 6,780 g reines Quecksilberchlorid auf 500 ccm enthielt. Zu 5 ccm dieser Lösung wurden 2 ccm HCN (3,4 %) gegeben und 1 Tropfen Nitrophenol. Nötig waren 5 ccm Dezinormal-Kaliumhydroxyd = 0,0678 g $HgCl_2$.

Titrimetrie von Mercuro- und von Mercuro-Mercurisalzlösungen. Mercuronitrat läßt sich nach E. Rupp[1]) nach der mittels Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure bewirkten Überführung in Mercurinitrat mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung titrieren. Zu dem Zwecke werden 10 ccm Mercuronitratlösung auf dem Wasserbade mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure in einem gut schließenden Stöpselglase eine halbe Stunde lang erhitzt, dann die gebildete salpetrige Säure durch halbstündiges Durchsaugen von Luft entfernt. Darauf wird die Flüssigkeit mit 5 ccm 10 %iger Eisenalaunlösung und nötigenfalls mit soviel Salpetersäure versetzt, bis die Lösung farblos ist. Dann wird mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung auf deutliche Endreaktion titriert. In einer Lösung beider Quecksilbernitrate lassen sich die vorhandenen Mengen Mercuro- und Mercurisalz bestimmen bezw. berechnen durch Kombination einer Jodatbestimmung von Mercuro-Mercurisalz und einer

1) Archiv der Pharmac. 1903, 444.

Bestimmung des gesamten Quecksilbers als Mercurisalz mittels Rhodanammonium nach erfolgter Oxydation.

Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation; von K. Schick[1]). Verf. fand, daß die Löslichkeiten der beiden scheinbar verschiedenen Modifikationen des Quecksilberoxyds in sorgfältig gereinigtem Wasser identisch sind. Es löst ein Liter Wasser im Mittel bei 25° 0,0515 g und bei 100° 0,395 g Quecksilberoxyd. Die Richtigkeit der von Ostwald vertretenen Anschauung, daß das rote und gelbe Quecksilberoxyd identisch sind, ergab sich daraus, daß beim Schütteln mit Wasser das rote Oxyd zum Teil in das gelbe übergeht. Das gelbe Oxyd wird bei höherer Temperatur rot, ohne daß ein Übergangspunkt für den Farbenwechsel besteht; es ist demnach letzterer eine rein physikalische Erscheinung.

Rotes und gelbes Quecksilberoxyd und Quecksilberoxychloride; von E. P. Schoch[2]). Gelbes Oxyd ist, wenn es ausgefällt, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, kristallinisch, zeigt aber eine ganz andere Kristallform als das rote Oxyd. Unter dem Mikroskope bei 1000—1200facher linearer Vergrößerung erkennt man bei dem gelben Oxyde quadratische Tafeln. Die Kristalle des gelben Oxyds wachsen, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Fällungsgemisch oder mit Natrium- oder Kaliumchloridlösung in Berührung läßt. Gleichzeitig ändert sich die Farbe von Blaßgelb in Orange, nach einigen Wochen in eine entschieden rötliche Färbung. Werden die Kristalle des gelben Oxyds in wässerigen Salzlösungen gekocht, so gehen sie in die prismatische Form des roten Oxydes über. Beim Erhitzen von trockenem gelben Oxyd auf 250° und höher während 8—24 Stunden gehen die Kristalle in die prismatische Form über und werden tief orange oder gelbrot. — Für die Oxychloride schlägt der Verf. zu ihrer Benennung die Angabe der Anzahl der Quecksilber- und Sauerstoffatome vor, nämlich $2HgCl_2.HgO$ = Trimerkuroxychlorid; $HgCl_2.2HgO$ = Trimerkurdioxychlorid u. s. w. Der Verf. hat 10 Oxychloride erhalten, eins der Formel $2HgCl_2.HgO$ oder Trimerkuroxychlorid und je 3 Isomere der folgenden 3 Verbindungen: $HgCl_2.2HgO$ Trimerkurdioxychlorid; $HgCl_2.3HgO$ Tetramerkurtrioxychlorid und $HgCl_2.4HgO$ Pentamerkurtetroxychlorid. Das Dimerkuroxychlorid $HgCl_2.HgO$ konnte nicht erhalten werden.

Über die Farbenänderungen, welche die Quecksilberjodide bei verschiedenen Temperaturen aufweisen, machte D. Gernez[3]) folgende Mitteilungen: Oberhalb 126° verwandelt sich unter normalem Drucke die quadratische rote Varietät des Quecksilberjodids stets in gelbe orthorhombische Kristalle bei der Berührung mit einem gelben Kristalle, und umgekehrt verwandelt sich unterhalb 126° die gelbe Varietät in die rote bei der Berührung mit einem roten Kristalle. Bei Abwesenheit eines Kristalles der anderen Kristall-

1) Ztschr. f. physik. Chem. 1902, 42, 155. 2) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 155. 3) Chem.-Ztg. 1903; d. Pharm. Ztg. 1903, 455.

form kann die Verwandlung nicht vor sich gehen, man hat dann eine Verzögerung der Erscheinung in dem einen oder dem anderen Sinne: »kristallinische Überhitzung« oder »Überschmelzung«. Aus den eingehenden Versuchen des Verf.s über diese Farbenänderungen geht hervor, daß die beiden Arten des Quecksilberjodids sich unter dem Einflusse der energischsten Abkühlungen so verhalten, wie es zwei verschiedene Körper tun würden, und daß das quadratische rote Jodid sich nicht in orthorhombisches gelbes Jodid umsetzt. Verf. bemerkt noch, daß diese beiden gefärbten Varietäten immer hellere Färbungen zeigen, je weiter man sie abkühlt, eine Beobachtung, die ver kurzem von Moissan auch beim Fluor und Schwefel gemacht worden ist.

Das weiße Quecksilberpräzipitat der Pharmakopöen; von Konstantin Kollo [1]). Verf. hat den Quecksilbergehalt von 14 Proben weißen Quecksilberpräzipitats, die nach den Vorschriften verschiedener Arzneibücher hergestellt worden waren, gewichtsanalytisch bestimmt. Der Gehalt an Quecksilber schwankte zwischen 72,9 und 79,1 %. Er schlägt vor, bei einer Neubearbeitung von Arzneibüchern folgendes zu verlangen: 1. Eine quantitative Quecksilberbestimmung. Es sollen mindestens 78 % Quecksilber gefordert werden. 2. Eine Reinheitsprüfung: 1 g weißen Präzipitats, mit 100 ccm Wasser kräftig geschüttelt, gebe ein Filtrat, das auf Zusatz von 5 Tropfen n/10 Silberlösung nur opalisierend getrübt werde, ohne nach Verlauf von drei Stunden im Dunkeln aufbewahrt, einen Niederschlag zu bilden. 3. Die Darstellungsvorschrift des D. A.-B. IV.

Aluminium.

Aluminium-Zink-Magnesium-Legierung. Bei den bisher bekannten Aluminium-Magnesium-Legierungen mußte man auf 100 Teile Aluminium 10—30 Teile Magnesium verwenden, um genügend zähe und bearbeitbare Erzeugnisse zu erhalten. Es hat sich nun ergeben, daß durch Zusatz von Zink zur Aluminium-Magnesium-Legierung oder durch teilweisen Ersatz des Magnesiums durch Zink, derart, daß in dem Endprodukt auf 100 Teile Aluminium nur noch 1—10 Teile Magnesium neben 1—20 Teilen Zink kommen, porenfreie Legierungen von besonderer Festigkeit unter Wegfall der bisher erforderlichen besonderen Maßnahmen (rasche Kühlung oder Pressung) erzielt werden können. Die größere Billigkeit dieser Legierung ermöglicht gleichzeitig die Verwendung für schwere Gußstücke. Die Legierungen lassen sich bei einem Gehalte von 1—3 Gewichtsteilen Magnesium und 5—1 Gewichtsteilen Zink walzen und ziehen, bei einem Gehalte von 1—10 Gewichtsteilen Magnesium und 20—1 Gewichtsteilen Zink mit der Feile und sonstigen Werkzeugen gut bearbeiten. D. R.-P. 141190. Dr. E. Murmann, Wien.

Über die Löslichkeit des Aluminiums in Salpetersäure. Alu-

1) Pharm. Post 1903, 53.

miniumblech in der Reinheit, wie es für technische Zwecke zur Verwendung kommt, ist nach Versuchen von Rud. Woy [1]) in Salpetersäure in bemerkenswertem Grade löslich. Bei Zimmertemperatur entspricht die Löslichkeit annähernd der Konzentration der Salpetersäure und der Länge der Einwirkung. Der entwickelte Wasserstoff wird zur Reduktion der Salpetersäure verwendet. Die anfangs ammoniakfreie Säure wurde mit der Länge der Einwirkung immer ammoniakhaltiger.

Zur volumetrischen Bestimmung der gebundenen und freien Schwefelsäure in Alaunen; von A. White [2]). Verf. fand, daß beim Titrieren einer Alaunlösung, die mit neutraler Kalium-Natriumtartratlösung versetzt ist, mit $^1/_5$-Normal-Barythydratlösung unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator die verbrauchte Baryumhydratmenge der an Tonerde gebundenen plus der freien Schwefelsäure entspricht, während die an Kalium und Natrium gebundene Säure ohne Einfluß auf die Bestimmung ist. Dampft man einen anderen Teil der Alaunlösung zur Trockne ein und löst den Rückstand in neutralem Natriumcitrat auf und titriert mit Baryumhydrat, so wird von letzterem eine geringere Menge verbraucht. Der Unterschied beider Bestimmungen ist einem Drittel der Tonerde gleichwertig. Aus beiden Bestimmungen kann die Menge an Aluminiumoxyd, die an dasselbe gebundene Schwefelsäure und bei sauren Alaunen die überschüssige Säure berechnet werden. Bei Handelsalaun, der im festen Zustande freie Säure enthalten kann, verschwindet beim Lösen durch Verbindung mit den basischen Teilen des Salzes dieselbe. Um diese Säure zu bestimmen, muß das Salz direkt in Citrat gelöst werden und sofort mit Barythydrat titriert werden. Wird nämlich Aluminiumsulfat mit Baryumhydrat bei Gegenwart von neutralem Alkaliartrat bezw. -citrat titriert, so wird nicht nur die Fällung von Aluminiumhydroxyd verhindert, sondern auch die von Baryumsulfat eine Zeit lang (5 Minuten bis zu mehreren Stunden) verzögert.

Eisen.

Chemisch reines Eisen wird nach A. Skraba [3]) in der Weise erhalten, daß man das aus der Oxalatlösung elektrolytisch abgeschiedene Eisen mit der Platinelektrode, auf der es abgeschieden war, als Anode in eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung von Eisensulfat oder Mohrschem Salz eingesenkt und gegen eine Platinkathode mit 0,4 Volt elektrolysiert. Das nun auf der letzteren niedergeschlagene Eisen zeigt kristallinische Struktur, eine weiße Farbe und löst sich in verdünnter Schwefelsäure vollständig auf ohne Verbreitung des bekannten Kohlenwasserstoffgeruchs.

Bei ihren Untersuchungen *über das Verhalten von Salzen in wässeriger Lösung gegen Eisenpulver* kamen P. N. Raikow und

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 158. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 437; d. Pharm. Centralh. 1903, 443. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 1268.

O. Goworuchin[1]) zu folgenden Resultaten: 1. Es bilden mit Eisenpulver kein wasserlösliches Eisensalz die Nitrite, Chlorate, Bromate (Jodate und Chromate) und wohl alle Salze, deren Säuren ein wasserunlösliches Eisensalz bilden; dann alle neutralen Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle und diejenigen sauren Salze, welche eine deutliche alkalische Reaktion besitzen. 2. Es bilden mit Eisenpulver wasserlösliche Eisensalze (Ferrosalze) die neutralen Salze der schweren Metalle (Zn, Cd, Ag, Cu u. s. w.), dann die Ammoniumsalze und diejenigen sauren Salze, welche sauer reagieren. Geht man von diesen Ergebnissen aus an die Frage nach der Natur der Salze, die eine zerstörende Wirkung auf die Dampfkesselwandungen ausüben, so muß man konsequenterweise annehmen, daß die neutral und alkalisch reagierenden Salze der leichten Metalle keine lösende Wirkung ausüben werden, daß aber die sauer reagierenden Salze derselben Metalle und die löslichen Salze der übrigen Metalle (Mg, Cu u. s, w.) eine solche lösende Wirkung mehr oder weniger ausüben.

Bei der Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl durch Lösen in Salzsäure und Auffangen des gebildeten Schwefelwasserstoffs in einer Metallsalzlösung zeigte sich bisher ein großer Nachteil, daß entweder die angewendeten Gummistopfen sehr bald undicht wurden, oder daß die vorhandenen Glasschliffe festklemmen, sodaß die Kolben sehr leicht der Zerstörung ausgesetzt sind. Diesem Übelstande hat Kleine[2]) dadurch abgeholfen, daß er den Glasschliff kühlte. Auch der Absorptionskolben hat eine solche Einrichtung erhalten, daß ein Zurücksteigen der Metallsalzlösung unmöglich ist. Man verfährt in der Weise, daß in den Absorptionskolben etwa 50 ccm ammoniakalische Cadmiumlösung gebracht werden. Bläst man dann in den einen Ansatz des Kolbens, so muß die Cadmiumlösung im anderen Ansatze 30—35 mm hoch steigen. Andernfalls füllt man noch etwas Lösung hinzu. Dann wird der Absorptionskolben mit dem Lösungskolben, in dem sich 10 g Stahl oder 5 g Roheisen und 100 ccm Wasser befinden, verbunden und durch den Scheidetrichter 70 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen gelassen. Hierauf wird mit kleiner Flamme erwärmt, bis alles gelöst ist, dann das ausgeschiedene Schwefelcadmium abfiltriert und das Filter in einem Bechergläschen mit 100 ccm Wasser zerrührt, 2,5 ccm Stärkelösung zugesetzt, mit Salzsäure der Schwefelwasserstoff frei gemacht und mit Jodlösung titriert. Die Jodlösung enthält im Ltr. 7,928 g Jod und 25 g Jodkalium, sodaß 1 ccm = 1 mg Schwefel ist. Zur Kadmiumlösung werden 20 g Cadmiumsulfat in 400 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 600 ccm Ammoniak (0,96) zugegeben.

Bei der Bestimmung des Schwefels im Eisen wird bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff erhalten und entzieht sich demnach der Absorption in

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 1192. 2) Ebenda 729; d. Pharm. Centralh. 1903, 638.

Cadmiumlösung. Es bilden sich teils organische Schwefelverbindungen, teils, in Gegenwart von Titan, auch Schwefel-Eisen-Titanverbindungen, die in Salzsäure unlöslich sind. Deswegen haben Walters und Miller[1]) versucht, diese Fehlerquellen zu vermeiden, und erreichten es durch Glühen der Probe unter Luftabschluß vor der Analyse. 5 g der Probe werden in einem Nickel- oder Porzellanschiffchen und in einer Verbrennungsröhre, durch die ein Strom eines indifferenten Gases geleitet wird, 15 Minuten oder, beim Vorhandensein erheblicher Mengen von Titan, 30 Minuten der hellen Rotglut ausgesetzt, nach dem Abkühlen mit Salzsäure (1 : 1) behandelt, und der entwickelte Schwefelwasserstoff in Cadmiumlösung aufgefangen und mit Jod titriert. Die erhaltenen Resultate stimmten durchweg mit gewichtsanalytisch erhaltenen Resultaten überein.

Über die *Eisenbestimmung im Ferrum reductum;* von A. Marquardt[2]). Verf. gibt einen kritischen Überblick über die in den deutschen Pharmakopöen 1 bis 4 sowie in den ausländischen Pharmakopöen vorgeschriebenen Methoden. Nach einigen derselben, insbesondere auch nach D. A.-B. IV werden zu niedrige Werte gefunden. Für einen eventuellen Neudruck des D. A.-B. IV schlägt Verf. vor, zur Quecksilberchloridmethode zurückzukehren und dieselbe in der von E. Merck beschriebenen Form auszuführen oder die Vorschrift der neuen schwedischen Pharmakopöe 1903 zu akzeptieren, da beide Methoden nach seinen Erfahrungen stets die richtigen Zahlen liefern. E. Merck[3]) empfahl folgende Methode: In einem 100 ccm-Kölbchen werden 1 g reduziertes Eisen, 5 g gepulvertes Quecksilberchlorid und 50 ccm unter öfterem Umschwenken bei kleiner Flamme auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. Alsdann wird sofort aufgefüllt mit kaltem Wasser bis zur Marke. Nachdem die Flüssigkeit auf 15° abgekühlt ist, wird abermals bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und absitzen gelassen. Vom Filtrate werden 10 ccm sofort mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ n.-Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rotfärbung titriert.

Die quantitative Bestimmung der Eisenpräparate gründete N. Matolcsy[4]) auf die Tatsache, daß das Ferroeisen sowohl, wie das Ferrieisen aus Salzlösungen durch Schwefelammonium immer als Ferrosulfid (FeS) abgeschieden wird; z. B.: $FeCl_2 + (H_4N)_2S = FeS + 2(H_4N)Cl$; $2FeCl_3 + 3(H_4N)_2S = 2FeS + 6(H_4N)Cl + S$. Den abgeschiedenen Ferrosulfidniederschlag löst die Schwefelsäure zu Ferrosulfat: $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$. Die Menge des entstehenden Ferrosulfats kann nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs durch Titrierung mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat genau bestimmt werden. Die Bestimmungen geschehen folgendermaßen:

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 408. 2) Vortrag gehalten auf dem V. Intern. Kongr. f. angew. Chem.; d. Apoth.-Ztg. 1903, 387. 3) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, 30. 4) Pharm. Post 1903, No. 41; d. Pharm. Ztg. 1903, 893.

Zur wässerigen oder salzsauren Lösung des Eisenpräparates wird im Überschuß Schwefelwasserstoffwasser und dann soviel Ammoniak hinzugefügt, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert, wodurch das gesamte Eisen in Form eines schwarzen Niederschlages gefällt wird. Zur Verdichtung des Niederschlages von loser Beschaffenheit wird der Flüssigkeit eisenfreie Ammoniumchloridlösung zugesetzt und das Ganze leicht erwärmt. Der Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit Schwefelammoniumwasser leicht ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und das Filter gut ausgewaschen. Aus der so gewonnenen schwefelsauren Lösung wird der Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben. Zu diesem Zwecke wird die schwefelsaure Lösung in dem Glaskolben so lange gekocht, bis der entweichende Wasserdampf Silbernitratpapier nicht mehr bräunt. Zur gleichmäßigen Erwärmung und vollkommeneren Austreibung des Schwefelwasserstoffes ist es zweckmäßig, in die Flüssigkeit einige Stückchen Calcit oder eisenfreien weißen Marmors zu geben. Die warme Lösung wird dann rasch abgekühlt und mit $^{1}/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die Jodometrie von Ferrosalzen; von E. Rupp[1]). Zur Bestimmung von Ferrosalzen empfiehlt Verf. folgende Methode: Ein abgemessenes Volumen überschüssiger Jodlösung wird in einer Glasstöpselflasche mit einer konzentrierten wässerigen Löung von ca. 5 g Natriumkaliumtartrat versetzt und hierzu ein entsprechendes Volumen der neutralen oder annähernd neutralisierten Ferrosalzlösung gegeben. Nachdem man 3—5 Stunden wohl verschlossen bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt stehen gelassen, wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Durch Zusatz von Ferricyankalium zur austitrierten Probe überzeugt man sich, daß kein Ferrosalz mehr vorhanden ist. Bei Gemischen von Ferro- und Ferrisalzen kann man in einer Probe den Gehalt an Ferrosalzen nach dieser Methode und alsdann in einer weiteren Probe den Gesamtgehalt an Eisen in üblicher Weise jodometrisch bestimmen. Die gefundene Menge Ferrosalz wird von der Gesamteisenmenge abgezogen, und man erhält die Menge des vorhandenen Ferrisalzes aus der Differenz.

Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung. Man behandelt frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat oder Eisenoxydulkarbonat mit Glyzerinarsensäurelösung bei Abschluß der atmosphärischen Luft. Beispielsweise werden 392 g Ferroammoniumsulfat oder eine äquivalente Menge anderer Ferroverbindungen in einem Gefäße, aus welchem die Luft vollständig durch Wasserstoff, Stickstoff oder ein anderes indifferentes Gas, event. auch Kohlensäure, verdrängt ist, mit der erforderlichen Menge eines Alkalis, wie Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, Kalkwasser oder dergl. oder eines Alkalikarbonates versetzt und die entstandene Fällung von Eisenoxydulhydrat oder Eisenoxydulkarbonat mit luftfreiem Wasser völlig ausgewaschen. Dann wird eine Lösung der durch Erwärmen von

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 164.

151 g Arsensäure mit 92 g oder mehr Glyzerin hergestellten Glyzerinarsensäure hinzugegeben und die nötigenfalls durch Erwärmen mit genügenden Mengen Wasser enthaltene Lösung am besten im luftverdünnten Raume in einem schwachen Kohlensäurestrome eingedampft. Das glyzerinarsensaure Eisenoxydul löst sich in warmem Wasser, wird daraus beim Erkalten zum Teil in gallertartigen Flocken ausgeschieden und verbleibt, wenn die Lösung unter Abschluß von Sauerstoff eingedampft wird, als fester graugrüner Rückstand. Es reagiert sauer gegen Lackmus. Die Analyse ergab 17 % As, 11,82 % Fe, 3,84 % H und 18,20 % C. Diese lösliche Arseneisenverbindung verhält sich ähnlich wie gewisse natürliche Arseneisenwässer. D. R.-P. 138754 Dr. L. Spiegel[1]), Charlottenburg.

Weitere Mitteilungen über Liquor Ferri dialysati und andere indifferente Eisenverbindungen; von C. Jungclaussen[2]). Verf. hat seine Untersuchungen über den Liquor Ferri dialysati fortgesetzt und faßt die Resultate dieser Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1. Ein Liquor Ferri dialysati mit dem geringen Salzsäuregehalt nach Angabe des Ergänzungsbuches ist nicht herstellbar. — 2. Der zur Herstellung von Liquor Ferro Mangani pept. Anwendung findende Liquor Ferri dialysati muß einen Salzsäuregehalt von 0,428—0,458 % haben, entsprechend 6,3—6,6 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung auf 5 ccm desselben. — 3. Der zur Herstellung von Tinct. Ferri comp. zu verwendende Liq. Ferri dialysati darf nur einen Säuregehalt von 0,368—0,3958 % haben, entsprechend 5,3—5,7 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung auf 5 ccm desselben. — 4. Der Kochsalzgehalt der aus Liq. Ferri dialysati hergestellten Tct. Ferri comp. beträgt nicht 0,0303 % sondern 0,03719—0,04 %. Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes empfiehlt Verf. folgende Methode: 5 ccm des Liquors werden mit 15 ccm Salpetersäure bis zur Klärung gekocht, mit 25 ccm Wasser versetzt, dann mit 10 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung, und dann wird der Überschuß an Silbernitrat sofort mit n/10 Rhodanlösung zurücktitriert, wobei das vorhandene Eisenoxydsalz als Indikator dient.

Zur *Bestimmung des Gehalts an Salzsäure im Liquor Ferri oxychlorati* empfiehlt G. Warnecke[3]) folgendes Verfahren: 5 g Oxychlorid werden in einem graduierten Meßzylinder mit etwas Wasser gemischt und 0,05—0,1 g MgO (chlorfreie Magnesia usta) hineingerührt. Nach kurzer Zeit ist das Eisen vollständig ausgefällt als Oxydhydrat. Nun wird auf 50 ccm aufgefällt, gut gemischt und in 10—20 ccm Filtrat mit n/10 $AgNO_3$, mit Kaliumchromat als Indikator, die Salzsäure bestimmt.

Das von Warnecke angegebene Verfahren gibt, wie C. Jungclaussen[4]) mitteilt, zu niedrige Resultate, weil mit dem ausfallenden Eisenhydroxyd auch Oxychloride gefällt werden, wodurch ein Teil des Chlorgehaltes sich der Bestimmung entzieht. Auch

1) d. Apoth.-Ztg. 1903, 135. 2) Ebenda 7. 3) Ebenda 108. 4) Ebenda 168.

bei Anwendung von Ammoniak zur Ausfällung des Eisens fallen Oxychloride aus und man erhält zu niedrige Resultate bei der nachfolgenden Titration des Chlors.

Mangan.

Über die Bestimmung des Mangans; von H. Baubigny [1]). Marshall gibt an, daß beim Erhitzen einer Mangansalzlösung mit Ammonpersulfat das Mangan vollständig als MnO_2 ausgefällt wird. Tatsächlich wird aber, wie Verf. nachgewiesen hat, auch bei diesem Verfahren selbst in saurer Lösung Alkali — jedoch kein Alkalisalz — mit niedergerissen. Verf. wird später eine einfache Methode angeben, welche eine vollständige Trennung des MnO_2 vom mitgerissenen, fixen Alkali ermöglicht. — Die vom Verf. bei der Manganbestimmung eingehaltene Arbeitsweise ist die folgende: Die Mangansalzlösung wird angesäuert, mit der filtrierten Ammonpersulfatlösung versetzt und die Mischung in einem halbgefüllten, konischen Kolben aus böhmischem Glase solange im Wasserbade erhitzt (20—25 Minuten), bis die Sauerstoffentwicklung aufhört. Die Reaktionsmasse wird sodann durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser abgekühlt, etwa entstandenes Permanganat durch 4—5 Tropfen Alkohol, in der Kälte zerstört, der MnO_2-Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das zurückbleibende Mn_3O_4 gewogen. Selbst bei Gegenwart von 2 ccm konz. H_2SO_4 pro 100 ccm Flüssigkeit ist die Fällung des Mangans bis auf Spuren von 0,1—0,2 mg, die auch bei Anwendung von nur schwach sauren Flüssigkeiten stets in der Mutterlauge zurückbleiben, eine vollständige.

Bei der Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan hat man es nach Raab und Wessely [2]) durch verschiedene Bemessung der Temperatur, der Mengen von Schwefelammon und Ammoniak in der Hand, das Schwefelmangan als fleischrotes, voluminöses, hydratisches oder als grünes, dichtes, wasserfreies Sulfür zu fällen. Die fleischrote Modifikation muß lange absitzen und filtriert schlecht, gibt auch im Filtrat häufig noch eine Nachfällung, läßt sich aber leicht vom Filter trennen. Das grüne Mangansulfür läßt sich gut filtrieren, klebt aber so fest am Filter, daß man es nicht ablösen kann, und ebenso geht Zeit verloren, wenn man es mit dem Filter zur Gewichtskonstanz glühen muß. Am besten arbeitet man in der Weise, daß man Mangansalzlösungen unterhalb des Siedepunktes fleischfarben fällt, und bei Gegenwart beträchtlicher Ammonmengen durch Erhitzen im kochenden Wasserbade in grünes Sulfür verwandelt. Meist ist dieser Niederschlag leicht zu behandeln. Manchmal klebt er auch hartnäckig am Filter. Dieser Übelstand läßt sich nun dadurch vermeiden, daß man das Filter einmal mit Alkohol füllt und ein bis zwei Stunden trocknet. Der Niederschlag löst sich dann in großen Schuppen vom Filter und

1) Compt. rend. 135, 965. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 433; d. n. Centralb. 1903, 804.

zeigt oft schon nach dem ersten Glühen Gewichtskonstanz. Am besten gelingt die Bestimmung, wenn man zur Umwandlung von Fleischrot in Grün nur wenige Minuten zum Erhitzen braucht, da sich dann der Niederschlag so schnell absetzt, daß man nach einer Viertelstunde zum Filtrieren schreiten kann.

Darstellung von Manganum peroxydatum medicinale; von August Gotthelf[1]). Man löst 50,0 g kristallisiertes Mangansulfat ($MnSO_4 + 4H_2O$) in 1000 ccm Wasser und setzt der Lösung unter Umrühren ein Gemisch von 250 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit und 250 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, das man mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt hat, zu. Man wäscht den entstandenen Niederschlag mehrere Male durch Dekantieren mit Wasser aus, sammelt ihn dann auf einem Filter, setzt das Auswaschen bis zur vollkommenen Entfernung des Sulfats fort und trocknet schließlich bei 150°.

Die Manganborate des Handels zeigen nach Endemann und Paisley[2]) eine sehr unbestimmte Zusammensetzung. Der wirksame, trocknende Teil ist das in Öl lösliche Manganoxydul, die Borsäure verhindert nur die Bildung von Manganoxyd, welches den nachteiligen Einfluß besitzt, das Öl vorzeitig zu oxydieren. Eine bestimmte Formel konnte für Manganborat noch nicht aufgestellt werden, denn man hat es bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten; beim Auswaschen des Niederschlags mit Wasser werden nicht allein die Salze der Mutterlauge, sondern auch Borsäure und Mangan, aber hauptsächlich Borsäure weggeführt. Die zurückbleibende Verbindung enthält nicht mehr soviel Borsäure, als der Formel MnB_4O_7 entsprechen würde, der Niederschlag färbt sich daher schon beim Auswaschen an der Luft oder beim Trocknen infolge Oxydation des Manganoxyduls braun. Dies zu verhindern, werden verschiedene Mittel angewendet. Einige gebrauchen einen Überschuß von Borax ($MnCl_2 + Na_2B_4O_7 = MnB_4O_7 + 2NaCl$) und unterlassen das Auswaschen, andere stellen nach dem Auswaschen die ursprüngliche Farbe durch kaustische Soda wieder her und wieder andere ersetzen den Verlust der Borsäure durch organische (Harz-) Säuren, Sulfite u. s. w. Die Versuche des Verf.s, ein an der Luft haltbares Präparat zu erzielen, zeigten, daß nur ein Produkt von der Formel $MnO.B_4O_6 + 5H_2O$ ziemlich beständig ist. Dieses kann jedoch nicht direkt erhalten werden, sondern nur durch Zusatz von soviel der fehlenden Borsäure zu dem noch feuchten Niederschlag, als theoretisch nötig ist, und freiwilliges Trocknen. Ein solches Präparat trocknet weiß (rosa) und kann bis auf 150° C. erhitzt werden. Es ist absolut amorph, die Borsäure muß daher chemisch gebunden sein; bei 120° verliert es $2H_2O$. Das so gebildete Salz $MnB_4O_7 + 3H_2O$ nimmt fein gepulvert wieder 2 Mol. Wasser auf. Beide Hydratsalze geben ihren Mangangehalt leicht an heiße Öle ab und erzeugen schnell trocknende Firnisse. Die

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1903, 214. 2) Amer. Chem. Journ., Vol. 29, Jan. 1903, 68—73; d. Pharm. Ztg. 1903, 297.

bequemste und billigste Methode zur Darstellung dieses Präparates ist folgende: Man erzeugt sich einen Niederschlag von der annähernden Zusammensetzung MnB_2O_4 mit Lösungen von Manganchlorür und Borax, zu welch letzterem so viel Natriumhydrat gegeben wird, als der Borax schon enthält, filtiert ab und wäscht schnell mit luftfreiem Wasser aus. In der Lösung bestimmt man Borsäure und Mangan und berechnet die Menge Borsäure, welche dem Niederschlag auf dem Filter zugegeben werden muß; ein kleiner Überschuß schadet nichts. Die Analyse ist nicht schwer, Natriumhydrat zersetzt das Salz leicht in Manganhydroxyd und Natriumborat. Das Mangan in dem Niederschlag wird nach Volhard volumetrisch und die Borsäure mittels der Glyzerin-Borsäure-Methode bestimmt.

Reines Kaliumpermanganat stellten Gardner, North und Naylor [1]) auf die Weise dar, daß sie heiß gesättigte Lösungen desselben rasch durch frisch geglühten Asbest filtrierten und die ausgeschiedenen Kristalle nochmals aus heißem Wasser umkristallisierten. Aus den alsdann im Wassertrockenschrank getrockneten Kristallen stellten Verff. direkt genaue $^1/_{10}$ n.-Kaliumpermanganatlösungen her.

Silber.

Zur Darstellung von kolloidalem Silber empfehlen Danlos und Cothereau [2]) folgendes Verfahren: Eine mit Ammoniak etwas übersättigte, auf 500 ccm aufgefüllte wässerige Lösung von 100 g Zitronensäure wird mit 500 ccm einer Lösung von 186 g Ferroammoniumsulfat in der nötigen Menge Wassers gemischt und die Mischung auf 1500 ccm verdünnt. Hierzu gibt man in kleinen Portionen unter fortwährendem Rühren 100 ccm einer 20 %igen Silbernitratlösung. Man läßt absetzen, gießt ab, saugt den Niederschlag auf einem Filter ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Alle diese Manipulationen müssen schnell und unter möglichstem Ausschluß von Licht und Luft vorgenommen werden. Das Trocknen geschieht über Schwefelsäure oder im Vakuum bei 50°. Das so erhaltene Präparat, welches 97 % Silber und Spuren von Eisen und Zitronensäure enthält, ist vollkommen in Wasser löslich.

Das sogenannte kolloidale Silber, das unter dem Namen Kollargol im Handel sich befindet, ist nach den Untersuchungen von Hanriot [3]) nicht eine allotropische Modifikation des Silbers, sondern das Alkalisalz der Kollargolsäure. Diese ist in Wirklichkeit der von Paal aus lysalbinsaurem Silber dargestellte, »kolloidales Silber« genannte Körper. Nach verschiedenen Methoden hergestelltes kolloidales Silber verhält sich verschieden und Verf. nimmt an, daß es mehrere kolloidale Formen des Silbers gibt, die als komplexe hydrogenisierte Derivate des Silbers aufzufassen sind.

Die Eigenschaften des kolloidalen Silbers haben Chassevant

1) Journ. of Soc. of Chem. Ind. 1903, 731. 2) Nouv. Remèd. 1903, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1903, 108. 3) Chem.-Ztg. 1903, 686.

und Pasternak[1]) studiert. Das im Laboratorium aufbewahrte Produkt wird nach Verlauf einiger Zeit fast unlöslich in Wasser; es löst sich zum großen Teil in sehr verdünntem Ammoniak, seine Lösungen sind durch verdünnte Essigsäure fällbar; es ist in einem Überschuß von Essigsäure löslich, ohne seine kolloidalen Eigenschaften zu verlieren. Aus der ammoniakalischen Lösung von kolloidalem Silber fällt durch Natriumkarbonat Ammoniumkarbonat nieder. Das für die Fällung dieser Lösung erforderliche Kupfersulfat steht nicht zu der gelösten Menge des Silbers im Verhältnis, sondern hängt vielmehr von der Ammoniakmenge ab, die sich in der Lösung vorfindet. Beim Zerreiben im Achatmörser wird dieses Produkt um so weniger löslich, je feiner pulverisiert es ist; in diesem Falle lösen sich hauptsächlich nur die Verunreinigungen. Die essigsaure Lösung setzt bei der Elektrolyse am negativen Pole holloidales Silber ab, dagegen entsteht in alkalischer Lösung der Niederschlag an der positiven Elektrode. Alles dies schließt die saure Natur dieses Produktes, die von Hanriot (siehe oben) behauptet worden ist, aus und stimmt im Gegenteil mit den Eigenschaften anderer Kolloide überein.

Silber als reduzierendes Mittel. Hendrixson[2]) hat feinverteiltes Silber mit Lösungen von Kaliumbichromat oder Jodsäure, Chlorsäure und Schwefelsäure einige Zeit gekocht. Nur Chlorsäure und Jodsäure sind fähig, große Mengen feinverteiltes Silber zu oxydieren. Beide Säuren scheinen quantitativ auf Silber zu wirken mit dem Resultat, daß 1 Mol. Säure vollständig reduziert wird und 6 Atome Silber oxydiert werden; davon bilden eins ein Chlorid oder Jodid und 5 Silberchlorat oder Jodat nach der Gleichung: $6Ag + 6HClO_3 = AgCl + 5AgClO_3 + 3H_2O$. Die Reaktion verläuft in sehr verdünnten Lösungen. Berechnungen aus der Menge der verbrauchten Säure und dem oxydierten Silber zeigen, daß die Jodsäure etwa $^1/_{20}$ normal und die Chlorsäure $^1/_{10}$ normal war. Bromsäure löst auch leicht Silber. Normalschwefelsäure löst beim Erhitzen kleine Mengen feinverteiltes Silber; wird jedoch der Sauerstoff aus der Säure und dem Apparat durch Wasserstoff ausgetrieben und das Silber im Wasserstoffstrom erhitzt, so geht keine Spur Silber in Lösung. Verdünnte Schwefelsäure ist unfähig, feinverteiltes Silber zu lösen, die scheinbar lösende Einwirkung kommt von dem Sauerstoff der Luft oder dem in der Säure gelösten Sauerstoff oder von anderen äußeren Quellen. Es soll demnächst versucht werden, ob bei Ausschluß des von außen kommenden Sauerstoffs die wirkliche Oxydationskraft einer Bichromatlösung mit Silber nicht ganz genau bestimmt werden kann.

Kupfer.

Über gelbes Kupferoxydul berichtete M. Gröger[3]). In den

1) Chem.-Ztg. 1903, 475. 2) Journal of Am. Chem. Soc. 1903, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 813. 3) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 31, 326.

meisten Lehrbüchern wird der gelbe Niederschlag, welchen Kupferchlorür mit Natronlauge gibt, als ein wirkliches Hydroxyd der Formel $4Cu_2O+H_2O$ beschrieben. Nach Gröger ist dasselbe kein wahres Cuprohydroxyd, sondern ein wasserhaltiges amorphes Cuprooxyd. Es bleibt im trockenen Zustande an der Luft unverändert, aber auch mit Wasser durchfeuchtet ist es, entgegen den bisherigen Angaben, durchaus nicht leicht oxydierbar. Gelbes und kristallinisches rotes Kupferoxydul, aus Fehlingscher Lösung durch Dextrose gefällt, sind in ihrem Verhalten dem gelben und roten Quecksilberoxyde vergleichbar.

Über die Ausfällung von Kupferchlorid und Kupferbromid durch Schwefelsäure; von Georges Viard[1]). Läßt man in eine 10%ige Kupferchloridlösung unter Kühlung von außen langsam das doppelte Volum konzentrierter H_2SO_4 eintropfen, so erfolgt Abscheidung von wasserfreiem Kupferchlorid in Form mikroskopischer, braungelber Kristalle und zwar ist die Ausfällung eine derartige, daß die überstehende Flüssigkeit pro Gramm nur noch 0,65 mg Cu enthält. Bedingung für die Abscheidung von wasserfreiem Kupferchlorid ist das Vorhandensein von mehr als 68,4 % H_2SO_4 in der Reaktionsflüssigkeit. Bleibt der H_2SO_4-Gehalt der Flüssigkeit nur wenig hinter dem geforderten zurück, so erscheint zuerst wasserfreies $CuCl_2$, das dann mehr oder weniger rasch in das grüne Hydrat $CuCl_2.2H_2O$ übergeht. Gelindes Erhitzen der Flüssigkeit ruft eine Regeneration des wasserfreien Chlorids hervor. Wird der Gehalt von 68,4 % H_2SO_4 auch nicht annähernd erreicht, so scheidet sich sogleich wasserhaltiges Kupferchlorid ab. — Das Kupferchlorid wird durch die konzentrierte H_2SO_4 selbst in der Hitze nur wenig angegriffen und eine vollständige Zersetzung des Salzes tritt nur dann und auch dann nur sehr langsam ein, wenn die HCl in dem Maße wie sie frei wird, durch einen Luftstrom oder ein Vakuum entfernt wird. — Die oben beschriebene Abscheidung von wasserfreiem Kupferchlorid ist noch bei einer 1%igen Kupferchloridlösung deutlich wahrnehmbar. Beim Kupferbromid ist die Abscheidung von wasserfreiem, schwarzem $CuBr_2$ unter den gleichen Bedingungen eine vollständige. Eine Bildung von wasserhaltigem Bromid erfolgt hier überhaupt nicht. Das Bromid wird von der konzentrierten H_2SO_4 in noch geringerem Maße angegriffen, wie das Chlorid. Man kann dieses Verhalten der Kupferchlorid- und -bromidlösung gegen konzentrierte H_2SO_4 sehr gut für einen qualitativen Nachweis der Chloride und Bromide benutzen. Man bereitet sich zu diesem Zwecke eine Mischung aus 1 Volum 10%iger Kupfersulfatlösung und 10 Volumina konzentrierter H_2SO_4 und versetzt einen aliquoten Teil derselben mit einigen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit. Ein gelber Niederschlag zeigt Chloride, ein schwarzer Bromide an und zwar tritt diese Reaktion noch in einer Verdünnung von 1 : 100, bezw. 1 : 200 ein. Auch auf Zusatz von freier HCl und HBr erfolgt die charak-

1) Compt. rend. 135, 168.

teristische Bildung von wasserfreiem Kupferchlorid, bezw. -bromid; es wird also in diesem Falle die H_2SO_4 des Kupfersulfats durch die HCl, bezw. HBr verdrängt.

Bei der *Anwendung von Fehlingscher Lösung in der Maßanalyse* verwendet man nach Harrison und Kelly[1]) als Indikator zweckmäßig eine Lösung von 0,05 g Stärke, 10,0 g Jodkalium und 90 g Wasser. Durch Kupfersulfat wird aus dem Jodkalium Jod frei gemacht. Der Indikator ist stets frisch zu bereiten. Man braucht 0,5—1 ccm von demselben und fügt 5—10 Tropfen Essigsäure hinzu und läßt einige Tropfen der unfiltrierten Titrationsflüssigkeit eintropfen. Ist noch nicht reduziertes Kupfer in der Lösung, so entsteht sofort eine Bläuung.

c. Organische Chemie.

1. Methanderivate.

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Die Desinfektionsmittel aus der russischen Naphta; von Kupcis[2]).

Beseitigung des Geruchs von Petroleum und seinen Destillationsprodukten. Eine Mischung eines Petroleumproduktes, beispielsweise Benzin, mit terpenhaltigen ätherischen Ölen, z. B. Terpentinöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Lavendelöl, Fichtennadelöl, Eukalyptusöl, wird mit einer Alkalilauge kräftig geschüttelt. Man kann auch die einzelnen Bestandteile der genannten Mischung zunächst für sich alkalisch behandeln und dann mit einander mischen. D. R.-P. Nr. 141298 von Theodor Weber in Berlin[3]).

Zum Nachweise von geringen Mengen Ceresin in Paraffin schlägt Graefe[4]) folgende Methode vor: 1 g des Materials wird bei 20° C. in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Bei einem Gehalte von mehr als 10 % Ceresin wird die Lösung bei der angegebenen Temperatur überhaupt nicht klar, sondern es bleibt eine Trübung, die beim Schütteln seidenartig schimmert. Von der Schwefelkohlenstofflösung wird 1 ccm bei 20° C. in einem Reagensglase mit einem Gemische von 5 ccm Äther und 5 ccm 96 %igem Alkohol versetzt. Reines Paraffin bis zu 54° C. Schmelzpunkt, wie es gewöhnlich zur Kerzenfabrikation verwendet wird, gibt keine Abscheidung, während bei ceresinhaltigem, je nach dem Gehalte, eine mehr oder minder starke flockige Fällung auftritt; die in ihrem Aussehen an frisch mit Ammoniak gefällte Tonerde erinnert. Auf diese Weise kann man noch Zusätze bis zu 1 % nachweisen. In Zweifelsfällen macht man Kontrollversuche mit

1) Pharm. Journ. 17, 170. 2) Centralbl. f. Bakt. 1903, 35, No. 2.
3) d. Pharm. Ztg. 1903, 527. 4) Chem.-Ztg, 1903, 248.

reinem Paraffin von gleichem Schmelzpunkte, was angängig ist, da der Schmelzpunkt des Paraffins durch Zusätze bis zu 10% Ceresin nicht wesentlich beeinflußt wird. Bei Paraffin von höherem Schmelzpunkt als 54° C. erhält man mit dem Äther-Alkoholgemische schon an und für sich eine Abscheidung. Man erwärmt das Reagensglas in der Hand, bis alles gelöst ist und läßt dann erkalten, wobei eine kristallinische Abscheidung entsteht. Mischungen von Paraffin mit Montanwachs unterscheiden sich von den Paraffin-Ceresinmischungen durch das milchweiße Aussehen, durch die Säurezahl (1 g Montanwachs = 17 ccm $^1/_{10}$ normale alkoholische Kalilauge) und dadurch, dass beim Zusatz von Äther-Alkohol die vorher trübe Schwefelkohlenstofflösung klar wird.

Zu dieser Methode bemerkte Sommer[1]), daß nur deutsches und amerikanisches Paraffin in der angegebenen Alkohol-Äthermischung bei der angegebenen Temperatur sich vollständig lösen, während schottisches und galizisches Paraffin, obwohl unter 54° schmelzend, starke Fällungen zeigen, die erst bei höherer Temperatur wieder verschwinden. Verf. schlägt deswegen vor, die Versuchstemperatur auf 25° zu erhöhen oder das Alkohol-Äthergemisch bei 20° anzusetzen und dann unter Umschütteln zu erwärmen. Reines Paraffin bleibt dann höchstens in feinen Tröpfchen ungelöst, während Censin mehr oder weniger starke flockige Ausscheidungen gibt.

Zur quantitativen Jodbestimmung in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten; von C. Arnold und C. Mentzel[2]). Zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes bringt man eine gewogene Menge (ca. 2 g) des Präparates in einen Kolben von ca. 150 ccm Inhalt, setzt 20 ccm Chloroform und 20 ccm etwa 96%igen Alkohol hinzu und darauf unter Umschwenken 20 ccm $^1/_{10}$ n Silbernitratlösung und 10 Tropfen Salpetersäure. Nach etwa $^1/_2$ Minute langem Schütteln werden 50 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit geschüttelt. Einen Teil der wässerigen Flüssigkeit filtriert man durch ein trocknes Filter und bestimmt unter Berücksichtigung der Kontraktion, die beim Vermischen von Wasser, Alkohol und Chloroform eintritt, in 44 ccm (statt 45 ccm) das überschüssige Silbernitrat mit Rhodanammonlösung. Die Bestimmung des freien Jods gelingt leicht durch Lösung des Präparates in Alkohol-Chloroform, Versetzen der Lösung mit Jodkalilösung und Wasser und Titration mit $^1/_{10}$ n Thiosulfatlösung unter Benutzung von Stärke als Indikator.

Kolloïdales Acetylenkupfer. Setzt man nach F. Küspert[3]) zu einer wässerigen Lösung gereinigten Acetylens eine geringe Menge ammoniakalisches Kupferchlorür, so wird sie tiefrot und bleibt durchsichtig. Anscheinend liegt ein Hydrosol des Acetylenkupfers vor; jedoch läuft die Flüssigkeit beim Filtrieren farblos ab.

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 298. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 907.
3) Ztschr. anorg. Chem. 1903, 34. 453.

Dagegen liefern Gelatinelösungen, selbst wenn sie nur 0,2 ig sind, filtrierbare Sole von langer Beständigkeit und prächtig roter Farbe.

Aceton-Acetylenlösungen in der analytischen Chemie anzuwenden, wurde von A. Waegner [1]) empfohlen. Aceton löst reichliche Mengen Acetylen und zeichnet sich durch seine vollständige Mischbarkeit mit Wasser vor anderen organischen Lösungsmitteln aus. Zur Darstellung der Lösungen leitet man aus Calciumcarbid entwickeltes Acetylen durch ein langes mit Glasperlen und alkalischer Bleilösung beschicktes Rohr in das in einem hohen Zylinder sich befindende Aceton durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr. Verf. wandte Aceton-Acetylenlösungen mit Vorteil bei der Bestimmung des Silbers sowie bei der Trennung von Silber und Blei an.

Über die konservierende Einwirkung des Alkohols auf Chloroform; von Adrian [2]). Die zahlreichen Untersuchungen über die Veränderungen, welche das Chloroform bei der Aufbewahrung erleidet, und über die hierbei entstehenden Verbindungen führten fast allgemein zu dem Schlusse, daß Chlorderivate gebildet werden, welche unter Umständen die zuweilen beobachteten schädlichen Folgen der Chloroformnarkose verursachen, und daß derartige Chlorderivate in um so größerer Menge entstehen, je weniger rein das ursprüngliche Chloroform war. So hat man in Chloroform neben freiem Chlor Salzsäure, unterchlorige Säure sowie verschiedene andere mehr oder weniger komplexe Chlorverbindungen nachgewiesen, im besonderen das Chlorkohlenoxyd (Phosgen), welches sich nach der Gleichung $4 CHCl_3 + CO = 4 COCl_2 + 2 H_2O + 4 Cl$ bildet und schließlich Salzsäure liefert: $COCl_2 + 2 H_2O = 2 CO_2 + 4 HCl$. Das Chlorkohlenoxyd hält man als Verunreinigung des Chloroforms für besonders gefährlich. Der Verfasser hat nun, um den Einfluß des Äthylalkohols auf die Haltbarkeit bezw. die Veränderung des Chloroforms zu studieren, vier Sorten Chloroform von verschiedenem Reinheitsgrade 1) Chloroform aus Chloral; 2) durch Kristallisation gereinigtes Chloroform; 3) ein mehrmals rektifiziertes Handelspräparat; 4) das einfache Destillationsprodukt des Handels) für sich und mit Alkohol versetzt in weißen Gläsern von etwa 200 ccm Inhalt zwei Jahre lang unter der Einwirkung des Sonnenlichtes aufbewahrt und nebeneinander in gewissen Zwischenräumen untersucht. Er kam zu folgenden Ergebnissen: Die alkoholfreien Proben enthielten nach drei Monaten sämtlich Salzsäure und Chlorkohlenoxyd; nach Verlauf eines Jahres betrug die Menge dieser Zersetzungsprodukte etwa 1 %. Von den alkoholartigen Proben zeigte nur die nicht rektifizierte (No. 4) eine geringe Menge freier Salzsäure (0,1 bis 0,4 %). Nach einem Jahre war in den alkoholartigen Proben nicht eine Spur Chlorkohlenoxyd nachweisbar. In ihrem Äußeren zeigten sie keine Veränderung, indessen machten sich Unterschiede im Siedepunkt bemerkbar. Bei sorgfältiger frak-

---

1) Österr. Chem.-Ztg. 1903, No. 14. 2) Nach einem Vortrag, gehalten in der Soc. de Thérapeutique, am 13. Mai 1903.

tionierter Destillation konnten 2—5 % unterhalb bezw. oberhalb einer Temperatur von 61° übergehender Bestandteile abgesondert werden. Diese Anteile gaben Aldehydreaktionen, und es gelang auch in einigen Fällen, Acetaldehyd nachzuweisen. Es wurde ferner festgestellt, daß schon sehr geringe Alkoholmengen ($^1/_{4000}$ bis $^1/_{10000}$) die Bildung von freier Salzsäure in reinem Chloroform verlangsamen können, indessen entstehen doch nach kürzerer oder längerer Zeit — je nach der Intensität der Lichtwirkung — bei Gegenwart solch geringer Mengen von Alkohol Salzsäure und sogar auch Chlorkohlenoxyd. Aus diesen Beobachtungen läßt sich der Schluß ziehen, daß der Alkohol die Zersetzung des Chloroforms nicht verhindert, sondern nur verlangsamt, und daß derselbe mit frei gewordenem Chlor in statu nascendi unschädliche Chlorderivate bildet, aber keine Salzsäure und kein Chlorkohlenoxyd. Die erste Phase der Chlorwirkung auf den Alkohol zeigt folgende Gleichung: $C_2H_5OH + 2Cl = CH_3COH + 2HCl$. Durch Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd entsteht allmählich Trichloracetaldehyd (Chloral). Die durch fraktionierte Destillation aus dem alkoholhaltigen Chloroform isolierten fremden Bestandteile waren mehr oder weniger chlorierte Acetale. Die im Verlauf der verschiedenen Reaktionen entstehende Salzsäure esterifiziert sich mit Alkohol — wenn dieser im Überschuß vorhanden ist —, andernfalls wird sie in freiem Zustande gefunden. Genügt die vorhandene Alkoholmenge nicht zur völligen Bindung des freien Chlors, so findet man in dem Chloroform freie Salzsäure und Chlorkohlenoxyd. Eine ähnliche Wirkung wie der Alkohol üben jedenfalls auch Schwefel und Mandelöl aus, welche bekanntermaßen ebenfalls dem Chloroform als Konservierungsmittel zugesetzt werden.

Farbenreaktionen von Chloroform, Bromoform und Jodoform; von Dupouy [1]. Läßt man Chloroform auf Phenole in Gegenwart von Ätzkali einwirken, so treten Färbungen auf, die sich je nach dem angewandten Phenol unterscheiden, z. B. entsteht bei Benzophenol eine Gelbfärbung, bei Resorcin tritt eine johannisbeerrote, bei Naphthol eine blaue Färbung auf. Der Verfasser hat nun die Einwirkung von Chloroform auf andere Phenole untersucht. Er fand, daß Chloroform unter Mithilfe von Schwefelsäure mit Thymol eine ganz charakteristische Reaktion liefert. Fügt man zu $^1/_2$ ccm einer 5 %igen alkoholischen Thymollösung einen Tropfen Chloroform und etwas Ätzkali hinzu, so entsteht beim Aufkochen der Mischung eine Gelbfärbung, die bald in Rot übergeht; setzt man nun 1 ccm Schwefelsäure hinzu und erwärmt abermals, so wird die Mischung intensiv violett gefärbt. Durch Lösen einiger Tropfen dieser violett gefärbten Mischung in Essigsäure erhält man eine Flüssigkeit, welche ein dem Oxyhämoglobin sehr ähnliches Spektrum zeigt mit dem Unterschiede, daß die beiden Bänder mehr dem Rot des Spektrums genähert sind. Der violette Farbstoff gibt in wässeriger Lösung im Spektrum einen

1) Répert. d. Pharm. 1903, 349.

charakteristischen Streifen zwischen der Linie D und Rot. Bei Abwesenheit von Chloroform gibt Schwefelsäure mit Ätzkali und Thymol eine schwach bläuliche Färbung, die Flüssigkeit zeigt aber keine charakteristischen Merkmale im Spektrum. Dies Verhalten kann daher zum Nachweis geringer Mengen von Chloroform, namentlich in forensischen Fällen, dienen. Die Reaktion gelingt ebenso mit Bromoform, mit Jodoform tritt sie schwieriger ein.

Zur Bestimmung der Reinheit des Jodoforms empfiehlt L. Bocci [1]) die von Lehmann [2]) zur Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen vorgeschlagenen Methode. Man erhitzt eine genau gewogene Menge Jodoform, etwa 0,5 g, mit 25 ccm einer alkoholischen Silbernitratlösung von bestimmter Konzentration langsam und titriert nachher den Überschuß von Silbernitrat mit n/50 Rhodanammoniumlösung zurück.

Über eine Reaktion auf Kakodylsäure und Kakodylate; von J. Bougault [3]). Zum Nachweis der Kakodylsäure und von Kakodylaten, namentlich zur Prüfung des Dinatriummethylarsinats auf Kakodylsäure, löst man 0,2 g des Methylarsenats in 1—2 ccm einer Lösuug von unterphosphoriger Säure in Salzsäure und läßt die Mischung 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Reagensglase stehen. Bei Gegenwart eines Kakodylats macht sich ein kräftiger Geruch nach Kakodylsäure bemerkbar. Mittelst dieses Reagenses lassen sich in den Kakodylaten auch fremde Arsenverbindungen nachweisen: versetzt man eine Lösung von 0,2 g Natriumkakodylat in 1—2 ccm Wasser mit 10 ccm des Reagenses, so tritt bei Gegenwart der geringsten Spur einer anderen Arsenverbindung eine Braunfärbung oder ein Niederschlag auf, während die Lösung des reinen Kakodylats — von dem Geruche abgesehen — durchaus keine Veränderung erleidet.

Über das Ichthyolrohöl und dessen Darstellung; von F. Lüdy [4]).

Über Isarol, ein Ersatzmittel des Ichthyols; von Goliner [5]). Der Baseler Gesellschaft für chemische Industrie ist es gelungen, das Ichthyol in eine Anzahl von Körpern zu zerlegen, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften sowie durch ihr Verhalten gegen chemische Reagentien deutlich von einander unterscheiden. Aus dem mit Schwefelsäure behandelten Rohichthyol wird ein neues Produkt, das Ichthyolin oder Isarol hergestellt. Es ist dies eine braunrote, dickflüssige Lösung von eigentümlichem, dem Ichthyol ähnlichem Geruch, welche 8,5—9,5 % Schwefel enthält; die Trockensubstanz enthält 17—19 % Schwefel. Das Isarol löst sich ganz klar in Wasser; mit 10 Teilen 95%igem Weingeist gibt es eine unvollkommene Lösung, wie das Ichthyol; es verbrennt ohne Asche. Verschiedene Autoren, namentlich Unna, sind heute noch geneigt, die günstigen pharmakodynamischen Wirkungen des Ich-

---

1) Bollet chimic. farmaceut. 1903, Juli. 2) Dies. Ber. 1900, 460.
3) Journ. Pharm. et Chim. 1903, 97. 4) Chem.-Ztg. 1903, 984.
5) Ther. Monatsh. 1903, 151.

thyols seinem hohen Schwefelgehalt zuzuschreiben. Doch lehrt die praktische Erfahrung, daß die Alkaliverbindungen des Schwefels, die bei chronischen Hautaffektionen äußerlich angewandt werden, nur einen geringen therapeutischen Nutzen besitzen. Abgesehen hiervon läßt sich der im Ichthyol vorhandene Schwefel chemisch nicht abspalten, sodaß ein Beweis für die Schwefelwirkung des Ichthyols garnicht zu erbringen ist. Das Isarol enthält in 100 Teilen 51,9 % bezinunlösliche Substanz, 43,7 % benzinlösliche Substanz und etwa 1—4 % flüchtige Öle. Verf. hat das Isarol in der Praxis benutzt und gefunden, daß ihm dieselben pharmakodynamischen Eigenschaften innewohnen wie dem Ichthyol.

Untersuchung über Naftalan; von L. Spiegel und E. Auerbach[1]). Verff. fanden im Naftalan 83,97 % Kohlenstoff, 12,77 % Wasserstoff, 0,982 % Asche, 0,02 % Wasser, minimale Spuren Schwefel. Das spezifische Gewicht betrug 0,907, der Schmelzpunkt lag oberhalb 120°. Die Jodzahl wurde zu 13,45 gefunden und die Köttstorfersche Zahl ergab sich unter Anwendung von Benzollösung zu 25,0. Fettsäuren sind in freiem Zustande nicht vorhanden, es gelang den Verff. Fettsäuren zu isolieren, die bei 52—53° schmolzen und eine Säurezahl von 212,2 und eine Jodzahl von 10,0 besaßen.

b. Einsäuerige Alkohole, Äther und Substitute derselben.

Zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen aus Salzen von Carbonsäuren werden nach einem Patente von Moest[2]) die Salze von aliphatischen und solchen aromatischen Carbonsäuren, welche die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette haben, in Gegenwart organischer Salze, die nicht, wie die Haloïde und Nitrite an der Anode schädliche Produkte liefern, der Elektrolyse unterworfen. Folgendes Beispiel wird angeführt: Eine Lösung, die im Liter 180 g Natriumacetat und 200 g Natriumperchlorat enthält, wird zwischen Platinelektroden bei einer anodischen Stromdichte von 5—20 Amp. auf 1 qdm und einer Temperatur zwischen 15 und 30° C. elektrolysiert. Den allmählich alkalisch werdenden Elektrolyten neutralisiert man von Zeit zu Zeit mit Essigsäure. Bewegung wirkt günstig. Bei einer Stromstärke von 10 Amp. dauerte die Elektrolyse 10 Stunden. Nach Beendigung wurde der gebildete Alkohol abdestilliert, es wurden 34 g oder 37 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Bei höheren Fettsäuren ist die Ausbeute geringer. Bei mehrbasischen Säuren kann unter Umständen nur eine Carboxylgruppe durch Hydroxyl ersetzt werden.

Zum Nachweis von Methylalkohol neben Äthylalkohol verfährt man nach L. D. Haigh[3]) am besten folgendermaßen: Man oxydiert zunächst 10 ccm einer Mischung aus 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols mit 9 ccm Wasser nach der bekannten Me-

1) Centralh. 1903, 654. 2) Chem.-Ztg. 1903, 104.
3) ... Review 1903, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1903, 826.

thode mittels einer Kupferspirale, filtriert und verkocht das Filtrat im offenen Reagensrohr bis auf 5 oder 6 ccm; dann kühlt man das Rohr ab, gießt den Inhalt in ein Porzellanschälchen und setzt mittels einer Pipette 5 Tropfen Phloroglucinreagens (Lösung von Phloroglucin in Alkalilauge) zu: wenn Methylalkohol in dem Alkohol zugegen war, selbst im Verhältnis von 1 Teil in 20 Teilen, so nimmt die Flüssigkeit eine hellrote Farbe an, welche 2—3 Minuten unverändert bleibt. Reiner Äthylalkohol erzeugt nur eine sofort erscheinende rötliche Färbung, welche schnell verschwindet. Man sieht den Unterschied deutlicher, wenn man zwei Versuche gleichzeitig anstellt, den einen mit gemischten Alkoholen (1 : 10 oder 1 : 20), den anderen mit reinem Äthylalkohol. Nach einiger Übung kann man sofort bestimmt sagen, ob Methylalkohol zugegen ist. Läßt man die Proben stehen, so kann man beobachten, daß nach einer halben Stunde etwa die Probe mit Methylalkohol bezw. Formaldehyd eine schwächere schmutzigrote oder orange Farbe annimmt, während die nur Äthylalkohol bezw. Acetaldehyd enthaltene blau wird, jedenfalls infolge Oxydation des Phloroglucins durch die Luft. Es ist nicht zweckmäßig, die Menge des vorhandenen Methylalkohols nach der Farbe der Mischung taxieren zu wollen. Wenn die verschiedene Mengen Methylalkohol enthaltenden Alkoholgemische nach obigen Verfahren geprüft werden, so kann zwar die Färbung der Proben sichtlich an Farbe variieren, doch nehmen sie beim Stehen alle denselben Ton an; dies wird durch die Gegenwart von Acetaldehyd, welchen man wegen des gleichzeitigen zu großen Verlustes von Formaldehyd nicht vollständig wegkochen darf, verursacht.

Über die Bestimmung des Alkohols in stark verdünnten Lösungen; von G. Argenson[1]). Das Verfahren besteht darin, daß man die betreffende Flüssigkeit mit Chromsäuregemisch behandelt, den gebildeten Aldehyd überdesilliert, das Destillat mit einer wässerigen, mittels SO_2 entfärbenden Fuchsinlösung versetzt und die entstehende violette Färbung mit derjenigen verdünnter $KMnO_4$-Lösungen bekannten Gehalts vergleicht. Auf diese Weise kann noch der Alkoholgehalt von Lösungen bestimmt werden, die nur $^1/_{1000000}$ des letzteren enthalten. Die Empfindlichkeit der Methode hängt von der Sorgfalt ab, mit der das Reagens hergestellt wird. Man löst 0,25 g Fuchsin in etwas weniger als 500 ccm luftfreiem, ausgekochtem Wasser, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und leitet durch die Flüssigkeit einen sehr langsamen SO_2-Strom, unterbricht diesen jedoch, bevor völlige Entfärbung eingetreten ist. Ist die Lösung nach Ablauf von einigen Stunden noch gefärbt, so leitet man wieder einige Blasen von SO_2 hindurch und wiederholt, jeweils in Zwischenräumen von einigen Stunden, das Einleiten einiger SO_2-Blasen so oft, bis die Flüssigkeit nur noch schwach rosa gefärbt ist. Ein bis zum Strohgelb entfärbtes Reagens ist weniger empfindlich. Vor der eigentlichen Bestimmung

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 1000.

führt man zuerst einen Vorversuch mit einer Lösung von bekanntem Alkoholgehalt, etwa $^1/_{500000}$, aus. Man destilliert 20 ccm dieser Lösung aus einem Kolben, der durch einen Kugelaufsatz mit dem Kühler verbunden ist, unter Zusatz von 5 ccm gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösung und 1 ccm konzentrierter H_2SO_4, fängt die ersten 5 ccm Destillat gesondert auf, versetzt sie mit 0,5 ccm des erwähnten Reagens und stellt nach einer Stunde die Intensität der Farbe mit Hilfe einer $^1/_{100}$ Normal-$KMnO_4$-Lösung fest, die man vorsichtig zu 5 ccm Wasser hinzutropfen läßt, bis beide Flüssigkeiten die gleiche Farbe besitzen. Nunmehr unterwirft man die zu untersuchende Flüssigkeit dem gleichen Destillations- und Bestimmungsprozeß. Innerhalb der Grenzen von $^1/_{300000}$ bis $^1/_{1000000}$ ist der Alkoholgehalt genau proportional dem Volumen $^1/_{100}$ Normal-$KMnN_4$-Lösung, welches zur Einstellung der Färbung nötig ist. Lösungen, die über $^1/_{300000}$ Alkohol enthalten, müssen verdünnt, Lösungen, die freien Aldehyd enthalten, zweimal, und zwar das erste Mal ohne, das zweite Mal mit Chromsäuregemisch destilliert werden. Der zu den Kontrollversuchen dienende Alkohol darf, wenigstens in der betreffenden Verdünnung, die Aldehydreaktion nicht zeigen.

Bestimmung von Äthylalkohol in ätherischen Ölen und anderen flüchtigen Flüssigkeiten; von E. Thorpe und John Holmes[1]). Zur Bestimmung des Äthylalkohols in ätherischen Ölen, Äther, Chloroform, Benzaldehyd und anderen flüchtigen Flüssigkeiten empfehlen die Verff. folgendes Verfahren: 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit (bei 15,5° C. abgemessen) bringt man in einen Scheidetrichter von etwa 100—150 ccm Inhalt, setzt etwas Wasser und Kochsalz bis zur Sättigung hinzu und schüttelt das Gemisch mit 50—80 ccm Leuchtpetroleum 5 Minuten lang. Nach Trennung der Flüssigkeitsschichten läßt man die untere in einen zweiten Scheidetrichter abfließen und schüttelt dieselbe noch einmal mit Leuchtpetroleum aus. Man läßt dann die untere salzhaltige Schicht in einen Destillierkolben ablaufen, die vereinigten petroleumhaltigen Flüssigkeiten schüttelt man noch einmal mit 25 ccm gesättigter Kochsalzlösung aus, bringt nach der Abscheidung die letztere mit der in dem Kolben befindlichen zusammen, neutralisiert erforderlichen Falles diese Flüssigkeit und destilliert dann ab. Das Destillat füllt man auf 100 ccm auf und bestimmt darin aus dem spezifischen Gewichte den Alkoholgehalt der untersuchten Flüssigkeit.

Über Isopral, ein neues Schlafmittel; von Impens[2]). v. Mehring hat nachgewiesen, daß Chloralhydrat und Butylchloralhydrat sich im Organismus in Trichloräthyl- resp. Trichlorisobutylalkohol umwandeln und in dieser Form mit Glykuronsäure gepaart in den Harn übergehen. Während die gepaarten Glykuronsäuren jeder Wirksamkeit entbehren, besitzen dagegen die gechlorten Alkohole ähnliche hypnotische Eigenschaften wie die entsprechenden Aldehyd-

---

1) Chem. and Drugg. 1903, 234. 2) Ther. Monatsh. 1903, 469.

hydrate. Verf. hat den Trichloräthyl- und Trichlorisobutylalkohol sowie den Trichlorisopropylalkohol einer eingehenden Prüfung auf ihre pharmakologischen Eigenschaften hin unterzogen und fand, daß die letztgenannte Verbindung manchen Vorzug vor den anderen und besonders vor dem Chloralhydrat in ihrer Wirkungsart hat, so daß Verf. sie als einen wertvollen Ersatz für das Chloralhydrat betrachten muß. Der Trichlorisopropylalkohol, den die Darsteller »Isopral« benannt haben, ist ein in Prismen schön kristallisirender Körper, der bei 49° schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur leicht sublimiert und in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Die Wasserlöslichkeit ist geringer als die des Choralhydrats; sie erreicht aber 3,35 % bei 19° und ist vollkommen genügend, um eine schnelle Resorption im Organismus zu gestatten. Das Isopral hat einen kampferartigen Geruch und einen aromatischen, etwas stechenden Geschmack; die wässerige Lösung erzeugt auf der Zunge ein ziemlich starkes Brennen, auf das sehr bald eine ausgeprägte Anaesthesie folgt. Mit Alkalien längere Zeit erhitzt, gibt das Isopral sein sämtliches Chlor ab ohne Chloroformbildung.

Über die *Prüfung von Äther und Narkoseäther;* von W. Wobbe[1]). Verf. stellt folgende Anforderungen an reinen für Narkosezwecke bestimmten Äther: 1. Spezifisches Gewicht 0,718 bis 0,720 bei 15°, 2. Siedepunkt nicht unter 34° C. und nicht über 35°. 3. Der Äther sei völlig wirkungslos auf Neßlersches Reagens. 4. 20 ccm Äther mit 5 ccm alkalischer Silberlösung (8 g Silbernitrat werden in 20 g Wasser gelöst, alsdann werden 30 g Ammoniakflüssigkeit (0,923) und darauf 10 g 30%ige Natronlauge hinzugefügt) in einem Glasstöpselzylinder zusammengeschüttelt, dürfen keine Reaktion geben. 5. 20 ccm Äther mit 5 ccm einer frisch hergestellten Kaliumferricyanidlösung (2 Tropfen Liquor ferri sesquichlorati werden in einem 100 ccm-Kolben mit Wasser auf 90 ccm verdünnt und mit einer frisch bereiteten Lösung aus mehrfach abgespülten Kaliumferricyanid solange versetzt, bis die Farbe der Mischung rheinweingelb geworden ist. Nach dem Mischen wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt) in einem Glasstöpselzylinder zusammengeschüttelt und ins Dunkle gestellt dürfen keine grüne oder bläuliche Färbung der wässerigen Flüssigkeit geben. 6. 20 ccm Äther mit 5 ccm Kaliumjodid-Phenolphtaleïnlösung (gleiche Teile 50%iger Jodkaliumlösung und 1%ige Phenolphtaleïnlösung) in einem Glasstöpselzylinder geschüttelt sollen diese nicht röten. 7. 20 ccm Äther sollen nach dem freiwilligen Verdunsten weder Geruch noch Rückstand hinterlassen. 8. Werden 20 ccm Äther unter Zusatz von fünf Tropfen Wasser freiwillig verdunstet, so darf der Rückstand blaues Lakmuspapier weder röten noch bleichen. 9. Der Dampf reinen Äthers reagieret gegen Lackmus nicht alkalisch.

A. Jorissen[2]) empfiehlt folgendes Verfahren zum *Nachweise von Peroxyden im Äther.* 0,1 g kristallisierte Vanadinsäure er-

1) Apoth.-Ztg. 1903, 458, 465 u. 487. 2) Chem.-Ztg. 1903. Rep. 128.

wärmt man mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10—15 Minuten im Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten mit etwas Wasser und füllt dann mit Wasser auf 50 ccm auf und schüttelt wiederholt um, bis alle Vanadinsäure gelöst ist. Es entsteht eine grünlichblaue Flüssigkeit, die sehr lange haltbar ist. Von diesem Reagens gibt man 1—2 ccm in ein Reagensglas, fügt 5—10 ccm des zu prüfenden Äthers hinzu und durchschüttelt tüchtig. Enthält der Äther Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt das am Boden befindliche Reagens je nach der Menge des Superoxydes eine rosa bis blutrote Färbung an.

Chloräther. E. Wedekind[1]) berichtete über ein Verfahren zur Darstellung der einfachen Chlormethyläther. Trioxymethylen reagiert bei mäßiger Wärme mit molekularen Mengen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Fettalkohole (Methyl- und Äthylalkohol) im Sinne der Gleichung: $C_3H_6O_3 + 3HCl + 3R.OH = 3R.O.CH_2Cl + 3H_2O$, in welcher $R = CH_3$ oder C_2H_5 ist. Die Bindung des bei diesem Prozeß gleichzeitig entstehenden Wassers erfolgt durch einen Überschuß von Chlorwasserstoffgas oder durch Chlorzink. Die Chlormethyläther sind sehr unbeständig, durch ihre Empfindlichkeit gegen Wasser und Feuchtigkeit erinnern sie an die Säurechloride, und zwar erfolgt die Zerlegung unter Abgabe von Formaldehyd um so schneller, je kleiner das Radikal des zugleich gebildeten Alkohols ist. Sie sind vorzügliche Formaldehydüberträger, namentlich in solchen Fällen, wo die Reaktion mit dem einfachen Formaldehyd langsam oder schwierig vor sich geht. Durch Einwirkung von Chloräther auf Salze von organischen Säuren gelangt man zuweilen zu den Alkyläthermethylestern $R.COO.CH_2.O.Alk$ der letzteren; jedoch zeigen die Salze von Carbonsäuren einen sehr verschiedenen Grad von Reaktionsfähigkeit. So entstehen die Essigsäureester $C_2H_3O_2.CH_2.O.CH_3$ und $C_2H_3O_2.CH_2.O.C_2H_5$ durch einfaches Übergießen von Kaliumacetat mit Chlordimethyläther bezw. Chlormethyläthyläther unter lebhafter Selbsterwärmung, während die Ameisensäureester so nicht zu erhalten sind. Diese erhält man aber leicht unter Verwendung von Bleiformiat.

c. Drei- und mehrsäuerige Alkohole.

Zur Geschichte des Glyzerins als Heilmittel; von J. Hockauf[2]).

Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Glyzerin nach M. Nicloux[3]) wird in der Weise ausgeführt, daß man 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem Reagensglase mit 5—7 ccm konzentrierter Schwefelsäure mischt und solange aus einer Bürette Kaliumdichromatlösung (19 g pro l) zufließen läßt, die Flüssigkeit nach jedem Zusatze zum Sieden erhitzend, bis die Farbe von

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 1383.
2) Ztschr. d. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 1903, 567, 595, 674, 730, 756, 779.
3) Bull. soc. chim.; d. Chem. Centralbl. 1903, I, 997.

Blaugrün in Gelbgrün umschlägt. Lösungen, die über 1 pro Mille Glyzerin enthalten, sind zu verdünnen. Lösungen, die weniger als 0,5 pro Mille Glyzerin enthalten, sind mit einer 9,5 promilligen Kaliumdichromatlösung zu titrieren. Zur größeren Sicherheit wiederholt man die Bestimmung wie folgt: Man versetzt je 5 ccm der zu untersuchen Flüssigkeit einmal mit der nötigen, eben ermittelten und das anderemal mit der gleichen Menge Kaliumdichromatlösung weniger $^1/_{10}$ ccm, darauf mit der Schwefelsäure und erhitzt eine Minute lang zum Sieden. Die Flüssigkeit muß im letzteren Fall noch blaugrün gefärbt, im ersteren Fall in Gelbgrün umgeschlagen sein. Das durch Titration ermittelte Resultat kann noch durch die Bestimmung der bei der Oxydation des Glyzerins entwickelten Kohlensäure kontrolliert werden.

Eine Bestimmung des Glyzerins kann man nach Buisine[1]) durch Messung des bei der Einwirkung von Kalikalk auf das Glyzerin sich entwickelnden Wasserstoffes erzielen. Man erhitzt dazu das Gemisch von Glyzerin und Kalikalk 1 Stunde auf 320° C., wobei die Reaktion nach der Gleichung verläuft: $2(C_3H_8O_3) + 6KOH = 2(CH_3CO_2K) + 2CO_3K_2 + 2H_2O + 12H$. Zersetzungen und Wasserstoffentwicklung erhält man auch, wenn man das Gemisch auf 220—250° C. oder 250—280° C. erhitzt. Die Reaktionsgleichungen sind dann folgende: $C_3H_8O_3 + 2(KOH) = CH_3CO_2K + HCO_2K + H_2O + 4H$ und $2(C_3H_8O_3) + 4(KOH) = 2(CH_3CO_2K) + C_2O_4K_2 + 2H_2O + 10H$.

Auf das Vorkommen von Arsen im Glyzerin machte Bougault[2]) aufmerksam. Selbst in Glyzerinen, die für pharmazeutischen Gebrauch bestimmt waren, konnte er 3—5 cg Arsenigsäureanhydrid in einem Liter nachweisen. Zum Nachweise empfiehlt er das von Engel und Bernard angegebene empfindliche Reagens. Man löst 20 g Natriumhypophosphit in 20 ccm Wasser und gibt 200 ccm reine Salzsäure (1,17 spez. Gewicht) zu. Den Niederschlag vom Natriumchlorid filtriert man über Watte ab. Man gibt in ein Reagensrohr 5 ccm des zu prüfenden Glyzerins und 10 ccm des Reagens, schüttelt um und erhitzt auf dem siedenden Wasserbade. Es tritt eine braune Färbung und ein bräunlicher flockiger Niederschlag ein. Selbst bei $^1/_{100}$ mg erhält man die Färbung und nach einigen Tagen einen sichtbaren Niederschlag auf dem Boden des Reagensrohres.

Wigner[3]) berichtet über *Nitrate des Mannits und Dulcits.* Bei der gewöhnlichen Methode der Nitrierung werden die Hexaderivate gewonnen. Die Pentaderivate entstehen zwar in kleiner Menge nebenbei, und man kann auch den relativen Gehalt des Reaktionsproduktes an Pentanitrat durch Vermindern der Salpetersäuremenge im Nitriergemische erhöhen. Jedoch ist die Darstellungsmethode eine zu wenig Ausbeute liefernde. Dagegen kann man die Pentaderivate sehr leicht darstellen durch Einwirkung von

1) Chem.-Ztg. 1903, 504. 2) Ebenda 1902, Rep. 175.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 794.

Pyridin auf die Hexaderivate. Letztere werden in einem Kölbchen mit der sechsfachen Menge Pyridin überschichtet, wobei sie sofort in Lösung gehen. Man kühlt während der Reaktion etwas, überläßt das Gemisch während der Nacht sich selbst und gießt dann in Wasser. Das Pentanitrat scheidet sich als bald erstarrendes Öl aus und wird aus Benzolligroin umkristallisiert. Mannitpentanitrat $C_6H_9(NO_2)_5O_6$ bildet farblose, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nur sehr wenig lösliche Kristalle, die bei 81—82° schmelzen. Dulcitpentanitrat $C_6H_9(NO_2)_5O_6$ bildet rein weiße Nadeln, schmilzt bei etwa 75° und ist leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, ziemlich wenig in Ligroin und sehr wenig löslich in Wasser.

d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone.

Die Einwirkung von Metallen auf Fettsäuren in der Wärme hat Hebert[1]) genauer untersucht. Zinkpulver wirkt auf gesättigte Fettsäuren so ein, daß Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, namentlich der Äthylenreihe, entstehen. Auch andere Metalle (Natrium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Zinn, Kupfer und Silber) hat Verf. auf Stearinsäure, Ölsäure und Laurinsäure einwirken lassen. Durch die Einwirkung der am meisten oxydierbaren Metalle werden die Fettsäuren zunächst in Ketone verwandelt, die sich ihrerseits in Kohlensäure, Wasserstoff und mehr oder weniger hohe Äthylenkohlenwasserstoffe zersetzen.

Eine gasometrische Methode zur Bestimmung der Ameisensäure hat Wagner[2]) auf Grund der Eigenschaft der Formiate, durch Schwefelsäure höherer Konzentration quantitativ in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt zu werden, ausgearbeitet. Er benutzt dazu einen Apparat, der aus einem Kohlensäureentwicklungsapparate, zwei Kölbchen mit kurzem weitem Halse von 100 ccm Inhalt, von denen das erste mit Thermometer und Tropftrichter, das zweite mit Thermometer versehen ist, während beide durch ein gebogenes Glasrohr verbunden sind, das in das erste Kölbchen nur bis unter den Stopfen, in das zweite Kölbchen aber fast bis auf den Boden reicht, und schließlich aus einem Azotometer nach Schiff. Außerdem braucht man noch einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt, der das Erhitzen über freier Flamme vertragen muß, und eine Pipette von 2 ccm Inhalt. In dem Meßkolben löst man 10 g des zu prüfenden Salzes und füllt zur Marke auf, bringt davon 2 ccm in das erste Kölbchen, und füllt den Tropftrichter mit 25—30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, während das zweite Kölbchen etwa 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure und das Azotometer Kalilauge enthält. Nach der Zusammensetzung des Apparates wird Kohlensäure durchgeleitet und die Säure im Kölbchen II auf 180° C.

1) Chem.-Ztg. 1903, 329.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 427; d. Pharm. Centralh. 1903, 897.

angewärmt. Ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt, so wird die Gasbürette auf den Nullpunkt eingestellt und geschlossen, nach Abstellen des Kohlensäurestromes die Säure aus dem Tropftrichter in die Formiatlösung fließen gelassen, wobei das Trichterrohr mit Säure gefüllt bleibt, und nachdem die erste Kohlenoxydentwickelung vorüber ist, wird das erste Kölbchen auf 180° C. erhitzt. Die in dem Verbindungsrohr sich niederschlagende Feuchtigkeit wird mit der Flamme vertrieben. Findet keine Vermehrung des Gasvolumens in der Bürette mehr statt, so wird die Erhitzung abgebrochen und wieder Kohlensäure durchgeleitet, bis das Gasvolumen konstant bleibt. Nachdem das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen hat, bestimmt man das Volumen, die Temperatur und den Barometerstand, und erhält den Prozentgehalt des angewendeten Salzes nach der Gleichung: $x = \frac{v(b-w) . 0{,}1251 . 68}{760(1+\alpha t) . s . 28}$ in der v das Gasvolumen, b den Barometerstand, w die Tension der Kalilauge in mm bei t° C., α den Ausdehnungscoëfficienten des Kohlenoxydes, t die Temperatur des Gases, 0,001251 g das Gewicht eines ccm Kohlenoxyd, s die Gramme angewendeter Substanz, 68 das Molekulargewicht des Natriumformiates und 28 das Molekulargewicht des Kohlenoxydes bedeutet. Die Methode kann auch bei Anwesenheit anderer Säuren angewendet werden, da Oxalsäure durch vorherige Fällung entfernt werden kann, und von Wein-, Zitronen-, Äpfel- und anderen Säuren sich die Ameisensäure abdestilliren läßt. Essigsäure und die flüchtigen anorganischen Säuren hindern die Bestimmung nicht. Die Formiate enthalten aber meist Natriumnitrit, das durch Bildung von Stickoxyd und Stickoxydul eine Vergrößerung des Gasvolumens hervorruft. Um diesen Fehler zu beseitigen, löst man in dem Meßkolben 10 g des Formiates in etwa 100 ccm Wasser, setzt 3 g festes Ammoniumchlorid hinzu, und kocht die Flüssigkeit eine Stunde lang am mindestens 1 m langen Rückflußkühler, da das Ammoniumformiat sehr flüchtig ist. Nach Beendigung des Kochens wird der Kühler in den Kolben nachgespült und nach der Abkühlung zur Marke aufgefüllt und dann wie oben weiter verfahren. Durch das Kochen zerfällt das Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser.

Über Alkaliformiate. E. Groschuff[1]) veröffentlichte eine Studie, aus welcher hervorgeht, daß die Ameisensäure neben den neutralen (z. B. HCOOK) auch anomale, saure (z. B. HCOOK.HCOOH) Salze bildet. Die neutralen Formiate von Kalium, Natrium, Lithium sind sämtlich in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Das Kaliumsalz schmilzt bei 157°, das Na-Salz bei 253°, das Li-Salz zersetzt sich vor dem Schmelzen. Das Li-Formiat bildet ein Monohydrat, welches sich bei 94° zersetzt; das Na-Formiat vermag als Tri- und als Dihydrat aufzutreten; das Kaliumformiat hat keine Hydrate ergeben. Von sauren Formiaten wurde das K- und das Na-Salz dargestellt; dieselben enthalten auf 1 Mol. Salz 1 Mol.

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 1783; Pharm. Ztg. 1903, 587.

Säure und können ähnlich wie die Salzhydrate als Anlagerungsprodukte aufgefaßt werden. Sie besitzen, ebenso wie diese, Umwandlungspunkte, bei denen sie in neutrales Salz und ameisensaure Lösung zerfallen, und zwar wandelt sich das saure K-Salz bei 95°, das Na-Salz bei 66° um. Das saure Na-Salz zeigt eine dem Verwittern der Hydrate analoge Erscheinung. Die Existenz kristallwasserhaltiger sauer Formiate ist unwahrscheinlich. In Wasser wie in Ameisensäure sind die Alkaliformiate sämtlich leicht löslich.

Zur Reinigung des rohen Holzessigs von Teer wird nach einem Patente für Glock[1]) der Holzessig zunächst durch Destillation vom Holzgeiste befreit, und dann in 2 T. Holzessig 1—2 T. Bisulfat gelöst. Dadurch scheidet sich der Teer ab, und die klare Lösung wird in eine Destillierblase gebracht, die direkt mit dem Kühler verbunden ist, und bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert, bis der Rückstand stark zu schäumen anfängt. Das Destillat wird in einzelnen Fraktionen aufgefangen. Der Destillationsrückstand wird noch heiß zur Reinigung einer zweiten Menge rohen Holzessigs benutzt. Von den Destillaten werden die Fraktionen gleicher Konzentration vereinigt und in gleicher Weise mit Bisulfat gereinigt und weiter konzentriert. Man erhält schließlich die gesamte Säuremenge als konzentrierte Säure von 60 bis 70 % und als dünne Säure von 0—2 %. Die erhaltene Säure ist zu technischen Zwecken direkt verwendbar, aber nicht zu Genußzwecken.

Darstellung konzentrierter Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd. Calciumacetat wird in starker, mindestens 50 %iger Essigsäure ganz oder teilweise gelöst, worauf zum Zwecke der Zersetzung in die Essigsäure vorher oder nachher Schwefeldioxyd im Überschuß eingeleitet wird. Hiervon dient der eine Teil allein zur Zersetzung des Calciumacetats, während der andere Teil die Rückzersetzung des entstehenden Calciumsulfits verhindert bezw. dessen Abscheidung bewirkt. Demgemäß ist bei der Verbeitung von Holzkalk darauf zu sehen, daß in die schwefeldioyydhaltige Essigsäure nur so viel Calciumacetat eingetragen wird, daß bei der Umsetzung noch eine genügende Menge Schwefeldioxvd unverbraucht bleibt. Denn die Menge des Niederschlags nähert sich der theoretischen Grenze um so mehr, je größer der Überschuß an Schwefeldioxyd ist, und wird quantitativ, wenn der Gehalt der Essigsäure an Schwefelsäure ungefähr 3 % beträgt. (D. R.-P. No. 146103 von E. A. und Joh. Behrens[2]) in Bremen.)

Blei in Essigsäure und Ammoniumacetat. C. T. Bennett[3]) hat in einer großen Anzahl Proben von Essigsäure immer einen Bleigehalt feststellen können, sodaß er annimmt, daß jede im Handel befindliche Essigsäure Blei enthält. In gleicher Weise verhielten sich im englischen Handel befindliche Lösungen von Ammonium-

---

1) Chem.-Ztg. 1902, 389. 2) Pharm. Ztg. 1903, 963.
3) Chem. and Drugg. 1903, 436.

acetat (1 : 4 und 1 : 7). Das Blei wird jedenfalls aus Vorratsgefäßen aus bleihaltigem Glase aufgenommen. Der Verf. empfiehlt diese Flüssigkeiten stets auf Blei zu prüfen.

Die Löslichkeit des Natriumacetats wird im D. A.-B. IV zu 1 : 1 in kaltem Wasser, 1 : 1 in siedendem und 1 : 23 in kaltem Weingeist (90 %) angegeben. Nach G. Schiavon[1]) bedürfen die Angaben über die Löslichkeit in Weingeist einer Korrektur. 1 T. kristallisiertes Natriumacetat löst sich bei 9° in 1,11 T. Wasser, bei 13° in 1, bei 37° in 0,59 und bei 41° in 0,49 T. Wasser; dagegen bei 11° in 29,24 T. Weingeist (90 %) und bei 13° in 28,32 T. desselben Weingeistes. Bei 15°, der Normaltemperatur des Arzneibuches, würde demnach die Löslichkeit in Weingeist etwa 1 : 27 sein.

Darstellung der essigsauren Tonerdelösung aus Alkalialuminat; von Kunze[2]). 150 g Alkalialuminat (von der chemischen Fabrik Goldschmieden bei Deutsch-Lissa in Schlesien) rühre man mit 600 g destillierten Wasser von 40° zu einem dünnen gleichmäßigen Brei an, füge demselben sodann langsam in dünnem Strahle, unter beständigem Umrühren 750 g verdünnte Essigsäure hinzu und halte die Temperatur während des Lösens auf 35—40°. Die Flüssigkeit lasse man klar absetzen, was nach etwa 10—14 Tagen der Fall sein wird und gieße sie vom festen Rückstande ab. Man erhält so eine 15%ige Lösung von essigsaurer Tonerde, die mit der vierfachen Menge destillierten Wassers verdünnt, die 3%ige Burowsche Lösung von essigsaurer Tonerde gibt. Zweckmäßiger ist es, der fertigen 15%igen Lösung vor dem Absetzen die vierfache Wassermenge zuzusetzen, also sie gleich zur 3%igen zu machen und dann absetzen zu lassen, was leichter und schneller geht als bei der konzentrierten Lösung.

Die geringe Haltbarkeit des Liquor Ferri subacetici führt O. Langkopf[3]) auf den Gehalt an Ammonsalzen zurück. Bei der Darstellung des Präparates wird verdünnte Eisenchloridlösung mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag so lange gewaschen, bis das Waschwasser chlorfrei ist. Hierbei gelingt es nicht den Niederschlag frei von Ammoniak zu erhalten. Ein mit Ammoniak gefälltes Eisenoxydhydrat enthielt nach Verf. 0,05 % NH_3.

Acetoborsäure; von Aimé Pictet[4]). Verf. hat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Borsäure eine Diacetylborsäure, $(CH_3COO)_2BOH$, kleine, weiße Nadeln, die bei 130° unter Zersetzung schmelzen, erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht, in Äther dagegen nicht löslich und wird durch Wasser in Essigsäure und Borsäure gespalten. Die alkoholische Lösung zersetzt Karbonate unter Bildung der betreffenden Acetoborate.

Acetylwasserstoffperoxyd, $CH_3CO.O.OH$, welches ein kräftiges Antiseptikum, aber nicht giftig ist, wird in Lösung dargestellt, indem man Benzoylacetylperoxyd in Wasser einträgt. Da-

1) d. Chem. Centralbl. 1903. I. 763. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 870.
3) Pharm. Ztg. 1903, 1049. 4) Arch. des scienc phys. et natur (4) 14, 184.

durch fällt Dibenzoylperoxyd aus, und Essigsäure, sowie Acetylwasserstoffperoxyd gehen in Lösung. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung wiedergegeben: $2(C_6H_5CO.OO.COCH_3) + HOH = C_6H_5CO.O_2.COC_6H_5 + CH_3CO_2H + CH_3CO.O.OH$. Weniger vorteilhaft kann Diacetylperoxyd an stelle von Benzoylacetylperoxyd benutzt werden, und wahrscheinlich lassen sich auch andere Peroxyde, welche die Acetylgruppe enthalten, verwenden. Engl. Pat. 5360. R. H. Page[1]), Detroit, Mich.

Zur Gehaltsbestimmung des Essigäthers; von F. Freyer[2]). 3 g Essigäther werden in einem 100 ccm-Kolben in 10 ccm Weingeist gelöst, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, dann 25 ccm davon abpipettiert, in einem verschließbaren Kölbchen nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit einigen Tropfen Lauge genau neutralisiert und schließlich 25 ccm $^1/_2$-normale, alkoholische Kalilauge zugesetzt. Ebenso werden 25 ccm der $^1/_2$-normalen, alkoholischen Kalilauge in ein zweites Kölbchen gebracht. Nach 6stündigem Stehen oder nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler sind beide Proben unter Verwendung von Phenolphthaleïn mit $^1/_2$-normaler Salzsäure zu titrieren. Die Differenz der verbrauchten Kubikcentimeter-Säure gibt mit 0,044 multipliziert die zu ermittelnde Menge Essigäther.

Darstellung von geschwefelter Methyl- und Äthylester von Fettsäuren. Man behandelt die Methyl- und Äthylester von Fettsäuren oder Fettsäuregemische bei niedriger Temperatur mit Chlorschwefel oder bei höherer Temperatur mit Schwefel. Beispielsweise werden 10 kg technisch reiner Ölsäureester mit 10 kg Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man allmählich unter Kühlen und Umrühren 2,5 kg Schwefelchlorür. Das Reaktionsprodukt wird nacheinander mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, worauf man den Chlorkohlenstoff auf dem Wasserbade abdestilliert. Die letzten Spuren entfernt man durch Einleiten von Luft. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit 10 % wässeriger Natronlauge oder Natriumsulfidlösung tüchtig durchgeschüttelt und dann zur Entfernung der Seifen anhaltend mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol und dann wieder mit Wasser gewaschen. Schließlich trocknet man im Vakuum. Man erhält ein dünnflüssiges bräunliches, fast geschmackloses Öl von ätherischem Geruch mit 6,4 % Schwefel. (D. R.-P. 140827 von Dr. W. Majert[3]) in Berlin.)

Bei der Titration von hochmolekularen Fettsäuren erhält man nach Kanitz[4]) nur dann genaue Resultate, wenn sich die gebildete Seife in einer mindestens 40 %igen alkoholischen Lösung befindet, in der die Seife nicht mehr hydrolysiert wird. Man kann aber auch die Hydrolyse durch Zusatz von Amylalkohol verhin-

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 688.
2) Zeitschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Ver. 1903, 802.
3) Pharm. Ztg. 1903, 364. 4) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 85.

dern, wozu die in 15 %iger wäßrigalkoholischer Mischung lösliche Menge genügt.

Eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde gründet E. Riegler [1]) auf die Eigenschaft des oxalsauren Phenylhydrazins, mit Aldehyden und Derivaten derselben (Chloralhydrat, Bromalhydrat u. s. w.) rosarote Färbungen zu geben. Man bringt in ein größeres Reagensglas 5 ccm der betreffenden Aldehydlösung (welche höchstens einprozentig sein soll), fügt hinzu 5 ccm Wasser und eine Messerspitze voll kristallisiertes, oxalsaures Phenylhydrazin; man erhitzt unter öfterem Schütteln, bis alles gelöst ist, und fügt zu dieser Lösung 10 ccm 10 %ige Kalilauge; nun schließt man das Glas mit einem gut passenden Kautschukstopfen und schüttelt kräftig einige Sekunden; ist ein Aldehyd zugegen, so wird schon während des Schüttelns die Mischung schön rosarot gefärbt erscheinen. Verf. bemerkt ausdrücklich, daß diese Färbung schon während des Schüttelns auftreten muß, da nach längerer Zeit eine solche Färbung von selbst auftritt. Ist der Aldehydkörper in festem Zustande, so gibt man etwa 0,05 g in ein Reagensglas, fügt 10 ccm Wasser und eine Messerspitze oxalsaures Phenylhydrazin hinzu, erhitzt bis zur Auflösung und fügt 10 ccm 10 %ige Kalilauge hinzu. Dann verfährt man weiter in der oben angegebenen Weise.

Das *Trübwerden der Formaldehydlösungen* findet nach E. Merck [2]) bei niedriger Temperatur, in der Regel unter 0°, statt. Derartige milchigtrübe Flüssigkeiten werden durch Aufbewahrung im geheizten Raume wieder klar, wenn die Formaldehydlösung nicht über 8—10 Tage der Kälte ausgesetzt war. Ist letzteres der Fall, so löst sich der ausgeschiedene Paraformaldehyd nicht wieder. Für die meisten Verwendungszwecke schadet jedoch die Trübung nicht.

Über die Bestimmung des Formaldehyds in Lösungen; von G. Lemme [3]). Die normalen Verbindungen der Aldehyde mit Natriumbisulfit werden allgemein durch Alkalien in ihre Komponenten zerlegt; ein abweichendes Verhalten zeigt die Natriumbisulfitverbindung des Formaldehyds. Das Bestreben des Formaldehyds, in die Bisulfitverbindung überzugehen, ist so groß, daß er in einer neutralen Lösung von Natriumsulfit sofort das normale Bisulfitsalz bildet, indem er gleichzeitig eine entsprechende Menge Natriumhydroxyd in Freiheit setzt nach der Gleichung: $HCOH + Na_2SO_3 + H_2O = H_2C(OH)SO_3Na + NaOH$. Die frei gewordene Lauge läßt sich titrimetrisch bestimmen, wobei zu beachten ist, daß die Lösungen von Natriumsulfit alkalisch reagieren, mit Phenolphthaleïn eine deutliche Rotfärbung geben, die durch Zusatz von einigen Tropfen Natriumbisulfitlösung entfernt werden muß. Das Verfahren ist demnach folgendes: Zu 100 ccm einer Lösung von 250 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in 750 g Wasser, die vorher durch einige Tropfen Phenolphthaleïn genau neutralisiert

1) Ztschr. f. analyt. Chemie 1903, 42, Heft 3; Pharm. Ztg. 1903, 371.
2) E. Merck, Dezemberliste 1903. 3) Chem.-Ztg. 1903, 896.

worden ist, gibt man 5 ccm der zu prüfenden Formaldehydlösung. Es tritt augenblicklich eine starke Rotfärbung ein, die das Auftreten des freien Alkalis anzeigt. Die Lösung wird nun mit Normalschwefelsäure titriert bis zum Verschwinden der Färbung. Der Farbenumschlag erfolgt nicht ganz scharf, die Beobachtungen können dabei um $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ ccm Normalsäure differieren, ohne daß die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt wird, da die angewendeten 5 ccm Lösung bei einem Gehalte von 40 % Formaldehyd fast 70 ccm Normalsäure zur Neutralisation erfordern würden. Jedem Kubikzentimeter Normalsäure entsprechen 0,03 g Formaldehyd. Da die Natriumsulfitlösung unverändert haltbar ist, so dürfte diese Bestimmungsmethode der bisherigen vorzuziehen sein.

Zur Bestimmung des Formaldehyds veröffentlichte Schiff[1]) eine neue, sehr einfache Methode, die sich auf die Gleichung $3CH_2O + 2NH_4Cl + 2KOH = N_2(CH_2)_3 + 2KCl + 5H_2O$ stützt. Man verfährt so, daß man von dem zu prüfenden Formaldehyd etwa 10 g genau abwägt, auf 200 ccm verdünnt und neutralisiert. Andererseits werden 0,5 g Salmiak in 3 bis 4 ccm Wasser gelöst, neutralisiert, 10 ccm der verdünnten Aldehydlösung zugesetzt und mit Lackmustinktur und Normallauge titriert. 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,045 g Formaldehyd. Die Übereinstimmung mit der jodometrischen Bestimmung ist eine sehr gute. Statt des Chlorammoniums kann man auch Ammoniumsulfat verwenden.

Bei der Nachprüfung vorstehender Methode fand A. J. Wijne[2]), daß die Resultate niedriger ausfallen als nach den Methoden von Romijn und von Legler[3]). Nach Wijne scheint es zweifelhaft zu sein, daß die Umsetzung im Sinne der oben angegebenen Gleichung eine vollständige ist.

Zur Gehaltsbestimmung von Formaldehydlösungen empfiehlt L. Reuter[3]) die von Romijn ausgearbeitete Methode, bei der der Formaldehyd durch Jod und Natronlauge in ameisensaures Natrium und Natriumjodid verwandelt und das verbrauchte Jod durch Titration bestimmt wird. Für die technische Analyse glaubt Verfasser ein vereinfachtes Verfahren durch Überführung in Hexamethylentetramin empfehlen zu dürfen. Man gibt 10 g des Formaldehyds mit überschüssigem Ammoniak in eine Porzellanschale, dampft vorsichtig zur Trockne ein und wägt. Das gefundene Gewicht in Zentigrammen wird dann mit 0,1286 multipliziert, wodurch sofort der Prozentgehalt der ursprünglichen Lösung erfahren wird.

Weiterhin hat Vanino[4]) die *gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Formaldehyds* einer Nachprüfung unterzogen und gibt ebenfalls der Romijn'schen Methode den Vorzug. Derselben gab er folgende Fassung: In eine große Stöpselflasche von einem halben Liter Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen bringt

1) Chem.-Ztg. 1903, 14. 2) Pharm. Weekbl. 1903, No. 26.
3) Pharm. Review 1903, Nr. 5; d. Pharm. Ztg. 1903, 446.
4) Pharm. Centralh. 1903, 751.

man 30 ccm Normal-Natronlauge und 5 ccm einer etwa 2 %igen Formaldehydlösung, aus einer Glashahnbürette 70 ccm einer $^{1}/_{5}$ Normal-Jodlösung (oder 140 ccm $^{1}/_{10}$ n Jodlösung), bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint. Man schließt die Flasche, schüttelt noch ca. 1 Minute lang kräftig durch, läßt dann ungefähr 10 Minuten lang stehen, säuert mit 40 ccm Normalsalzsäure an und titriert nach einigem Stehen (eine viertel Stunde) den Überschuß des Jods mit $^{1}/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück unter Zusatz von Stärkelösung als Indikator.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniak hat L. Henry[1]) einem eingehenden Studium unterzogen. Auf Grund seiner Arbeiten darf man annehmen, daß bei der Einwirkung von NH_3 auf wässerige Formaldehydlösung zunächst Trioxytrimethylamin $N(CH_2OH)_3$ gebildet wird, daß diese Verbindung bei längerem Trocknen, bei freiwilliger Verdunstung und bei der Einwirkung von überschüssigem Wasser unter Formaldehydabspaltung in Dioxydimethylamin, $NH(CH_2OH)_2$, oder in ein Gemisch von Oxymonomethylamin, $NH_2.CH_2OH$, und Dioxydimethylamin übergeht, und daß als Endprodukt dieser Reaktion das Hexamethylentetramin gebildet wird; die wahrscheinlichste Formel des Hexamethylentetramin dürfte hiernach die von Lösekann vorgeschlagene Formel $N(CH_2.N:CH_2)_3$ sein. Löst man Hexamethylentetramin in Wasser und versetzt mit Kaliumkarbonat, so wird eine farblose Flüssigkeit abgeschieden, die äußerlich dem Einwirkungsprodukt von NH_3 auf wässerigen Formaldehyd vollkommen gleicht und nach dem Trocknen einen N-Gehalt von ca. 21 p. c. zeigt; vermutlich handelt es sich auch hier um ein Gemisch von Oxymethylaminen.

Desinfektion mittels Formaldehyds. Um Räume, Kleidungsstücke, Bettzeug u. s. w. zu desinfizieren, sowie zur Sterilisierung, Konservierung oder Desinfizierung von Leichen werden die absorbierenden Oberflächen zwecks Erzielung der größten Durchdringbarkeit zunächst mit ammoniakhaltigen Dämpfen befeuchtet und durchtränkt und hierauf mittels eines Überschusses von event. noch Aceton enthaltenden Formaldehyddämpfen behandelt. D. R.-P. 145919. E. Fournier, Paris.

Das Sublimat und der Formaldehyd in der Desinfektionspraxis; von Abba und Rondélli[2]).

Experimentelle Beiträge zur Formaldehyd-Wasserdampfdesinfektion; von Hans Herzog[3]). Die Wirkung des strömenden Wasserdampfes wird durch gleichzeitiges Verdampfen von Formaldehyd bedeutend gesteigert. Dies ist ganz besonders intensiv, wenn Dämpfe von 100 resp. 98,6° angewendet werden. So gingen z. B. Sporen von Bacillus mesentericus II, die im strömenden Wasserdampf nach 145 Minuten noch lebten, bereits nach 10—15 Minuten zu grunde beim Verdampfen einer 0,1 %igen Formaldehyd-

1) Chem. Centralbl. 1903, 439. 2) Bakteriol. Centralbl., Bd. 33, 821; Apoth.-Ztg. 1903. 337. 3) Zentralbl. f. Bakt. u. Parask. 1903, Abt. I. Bd. 34, 170.

lösung. Allerdings konnte Verf. eine so bedeutende Steigerung der Desinfektionswirkung in der Tiefe voluminöser Objekte, wie sie v. Esmarch beobachtet hat, nicht bemerken. Der Formaldehyd scheint von den feuchten äußeren Schichten der Objekte absorbiert zu werden, so daß relativ wenig Formaldehyd in die Tiefe dringt; immerhin üben schon geringe Mengen desselben eine nicht unbedeutende bakterientötende Wirkung aus. Die Versuche mit Formaldehydwasserdampf von nur 70—80° ergaben sehr intensive bakterizide Wirkung gegenüber freien Sporenfäden. Die Anwendung von solchem Dampf unter Zuhilfenahme des Vakuums behufs Desinfektion der verschiedensten Gegenstände hat nicht durchgehends zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Am günstigsten waren die Versuchsergebnisse, wenn die Verdampfung der Formaldehydlösung in demselben Apparate vorgenommen wurde, welcher die zu desinfizierenden Gegenstände enthielt. Wie schon v. Esmarch hervorhebt, muß besonders betont werden, daß bei richtiger Versuchsanordnung Formaldehydwasserdämpfe von 70—80° im stande sind, auch die widerstandsfähigsten Sporen zu vernichten, d. h. bei einer Temperatur, die für Gegenstände wie Leder, Pelz, Seidenstoffe u. s. w. nicht schädlich ist.

Einwirkung von Natriumdioxyd auf Paraform. Natriumdioxyd, welches in fester Form eine lebhafte Oxydationskraft hat, wirkt nach L. Vanino[1]) besonders prompt auf Paraform ein. Streut man gepulvertes Peroxyd auf den Aldehyd, so tritt sofort Entflammung ein, und das Paraform brennt teilweise ruhig ab. Wahrscheinlich wird nur ein Teil des Paraforms zu Kohlensäure oxydiert, während der andere Teil durch das entstehende Natriumhydroxyd in Methylalkohol und ameisensaures Natrium zerlegt wird: $2HCOH + NaOH = CH_3OH + HCOONa$.

Empyroform; von Bruno Sklarek[2]). Das Empyroform ist ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Teer und stellt ein trockenes, nicht hygroskopisches, bräunliches Pulver von schwach eigenartigem Geruch dar, der nicht mehr an Teer erinnert. Beim Erhitzen spaltet es leicht Formaldehyd ab. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Aceton, kaustischen Alkalien und noch leichter in Chloroform. Das Präparat wurde an Stelle von Teer benutzt.

Zur *jodometrischen Bestimmung des Chloralhydrats* empfiehlt E. Rupp[3]) folgendes Verfahren: 25 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung werden in einer Glasstöpselflasche mit 2,5 ccm n Kalilauge versetzt und dazu 10 ccm einer 1%igen Chloralhydratlösung gefügt. Nach 5 bis 10 Minuten wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 5 ccm Salzsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ n Thiosulfatlösung titriert. Hiervon sollen 12,9 bis 13,5 ccm verbraucht werden, was einem Gehalte von 100 bis 95% Chloralhydrat entspricht. Nach der Gleichung

---

1) Ztschr. anal. Chem. 1902. 619. 2) Ther. d. Gegw. 1903, 305.
3) Arch. d. Pharm. 1903, 321.

$CCl_3COH.H_2O + 2J = 2HJ + CO_2 + CHCl_3$ entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung 0,008275 g Chloralhydrat.

Darstellung eines festen polymeren Chlorals. Man erhält ein festes polymeres Chloral, wenn man geringe Mengen wasserfreien Aluminiumchlorids (7 %) genügen) in der Kälte in Chloral einträgt, die hierbei auftretende spontane Erwärmung nicht über 40° steigen läßt und nach dem Erkalten die Reaktionsmasse mit Wasser oder besser mit verdünnter Mineralsäure behandelt. Es bleibt alsdann ein fester, weißer Körper zurück, welcher nach dem Trocknen die Zusammensetzung des Chlorals besitzt. Die Substanz verflüchtigt sich, auf dem Platinbleche erhitzt, ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkohol, löst sich aber in Sodalösung schon in der Kälte, indem sie in Chloralhydrat übergeht. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet sich Chloroform. Das Präparat ist fast geschmacklos und hat stark narkotische Eigenschaften. Es soll als Medikament Verwendung finden. (D. R.-P. Nr. 139392 von Dr. E. Erdmann in Halle a. S.)[1].

Die Bestimmung des Acetons in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; von Fr. Zetzsche[2].

Darstellung von Aceton aus Acetaten. D. R.-P. 144328. Bei der bisherigen Darstellung von Aceton durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk waren Verluste durch Überhitzung unvermeidlich. Nach vorliegendem Patent sollen diese Verluste vermieden werden, indem man den essigsauren Kalk in feuchtem, breiartigem Zustand in den Zersetzungsapparat einlaufen läßt, wobei der Apparat ständig auf der Zersetzungstemperatur gehalten wird.

e. Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_4$ etc.

Die Änderung der Drehungen von Lösungen der Milchsäure und des Kaliumlaktates bei Anwesenheit von Anhydriden der antimonigen und arsenigen Säure und von Borsäure haben Henderson und Preutice[3]) untersucht, um festzustellen ob Verbindungen vom Typus des Brechweinsteins gebildet werden. Antimonigsäureanhydrid ist fast unlöslich in Kaliumlaktatlösungen; demzufolge werden auch die Drehungen der Lösungen nicht wesentlich beeinflußt durch die Gegenwart von Spuren von Antimonigsäureanhydrid. Arsenigsäureanhydrid und Borsäure lösen sich in den wässerigen Lösungen von Kaliumlaktat und Milchsäure und daher werden auch die Drehungen durch die Gegenwart des gelösten Oxydes verändert. Die größte Änderung tritt ein, wenn die Substanzen in dem für die Bildung eines Arseniolaktates $(AsO)C_3H_4O_3K$ oder eines Borolaktates $(BO)C_3H_4O_3H$ erforderlichen Mengenverhältnisse vorhanden sind. Die Drehung einer

1) Pharm. Ztg. 1903, 226. 2) Pharm. Centralh. 1903, 505.
3) Chem.-Ztg. 1902, 428.

Milchsäurelösung ändert sich wenig durch Arsenigsäureanhydrid, wächst aber beträchtlich durch die Gegenwart von Borsäure.

Reaktionen auf gewisse Carbonsäuren; von C. A. Mitchell[1]). Eine Lösung von Oxalsäure (1 %), gemischt mit einer Lösung von Ammoniummetavanadat wird gelb in Folge Bildung von Metavanadinsäure und wird beim Erhitzen schnell reduziert zu einer hellblauen Lösung, welche beim Eindampfen Kristalle von Vanadin-Oxalat gibt. Diese Reduktion wird auch durch Weinsäure, Zitronensäure und in viel geringerem Maße von Äpfelsäure hervorgebracht. Wenn eine Lösung von Ammoniummetavanadat mit einer Lösung von H_2O_2 behandelt und einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzugefügt werden, entsteht eine rubinrote Färbung in Folge von Bildung eines Vanadinsalzes. In Abwesenheit von unorganischen reduzierenden Stoffen kann die Reaktion als Probe auf Oxalsäure benutzt werden. So wird beim Hinzufügen von 2 Tropfen H_2O_2 zu 1 ccm 0,5 %iger Lösung von Ammoniumvanadat und 0,2 ccm 1 %iger Oxalsäure eine rote Färbung hervorgerufen. Die reduzierende Kraft der Weinsäure ist ungefähr 1000 Mal so schwach, während Zitronen- und Äpfelsäure sehr schwach reduzieren. Bei Bernstein- und Phthalsäure kann die Reduktion nur bei Anwendung heiß gesättigter Lösung hervorgebracht werden.

Eisenchlorid als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure; von L. Rosenthaler[2]). Versetzt man die heiße wässerige Lösung eines neutralen Tartrats tropfenweise mit Eisenchloridlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sich anfangs wieder löst und erst auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid sich vollständig abscheidet. Der Niederschlag tritt noch in 0,1 %iger Verdünnung ein, ist gut abzufiltrieren und löst sich leicht in Salz- und Schwefelsäure, schwer in Essigsäure; auch ist er löslich in Ammoniakflüssigkeit, Natronlauge und Natriumkarbonatlösung. Mit Oxalaten und Zitraten gibt Eisenchlorid nur in verdünnten Lösungen Niederschläge. Die Eisenchloridniederschläge mit den drei Säuren unterscheiden sich durch ihre Farbe. So erzeugen vier Tropfen einer 5 %igen Eisenchloridlösung in 2 g einer 25 %igen Weinsäurelösung gelbe Färbung, in der gleichen Oxalsäurelösung hellgrüne und in der Zitronensäure bräunlichgelbe Färbung.

Reines Kaliumtetroxalat zu maßanalytischen Zwecken erhält man nach O. Kühling[3]) auf folgende Weise: Käufliche Oxalsäure wird nach Cl. Winkler's Vorschrift zweimal aus heißer Salzsäure von ca. 1,07 spez. Gew. und dann noch dreimal aus siedendem destillierten Wasser umkristallisiert. Von dem erhaltenen Produkt, welches frei von Halogen sein muß und beim Glühen einer größeren Menge keinen Rückstand hinterlassen darf, bereitet man eine kalt gesättigte wässerige Lösung. Von dieser

---

1) Analyst 1903, 146; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Archiv der Pharm. 1903, 479. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1903; Pharm. Ztg. 1903, 894.

mißt man dann den vierten Teil ab, versetzt ihn mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn und darauf unter Umrühren so lange mit einer frisch bereiteten konzentrierten Lösung von aus Alkohol kristallisiertem Kaliumhydroxyd, bis eben bleibende Rotfärbung eintritt. Hierauf gießt man den Rest der Oxalsäurelösung in den neutralisierten Anteil hinein. Die Mischung bleibt einige Augenblicke klar, scheidet aber dann auf kurzes Reiben der Gefäßwände einen fein kristallinischen Niederschlag von Kaliumtetroxalat ab. Zweckmäßig ist es, das Gemisch von Flüssigkeit und Kristallen noch einmal bis zur völligen Lösung zu erhitzen und die Lösung durch Einstellen in kaltes Wasser und beständiges Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation zu bringen. Das erhaltene Kristallmehl wird über einem gehärteten Filter scharf abgesaugt und noch zwei- bis dreimal aus einer kleineren Menge siedendem destillierten Wasser umkristallisiert, wobei man wieder durch rasches Abkühlen dafür zu sorgen hat, daß das Salz in Form eines feinen Kristallpulvers abgeschieden wird. Das stets über gehärteten Filtern abgesaugte Produkt bleibt schließlich vor Staub geschützt so lange über einer mehrfachen Lage Filtrierpapier liegen, bis es lufttrocken geworden ist, was meist nach etwa zwei Tagen der Fall ist, und wird in gut schließenden Flaschen aufbewahrt. Ein nach dieser Methode dargestelltes Salz erwies sich von konstanter Zusammensetzung und liefert bei der Titration Werte, welche mit den für die Formel $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ berechneten übereinstimmen.

Zum Einstellen von Normalflüssigkeiten empfiehlt Sörensen [1]) das *Natriumoxalat*. Dasselbe ist leicht rein darzustellen und läßt sich durch Trocknen bei 230° wasserfrei erhalten ohne daß eine Zersetzung eintritt. Zur Einstellung von Säuren wird eine genau gewogene Menge Natriumoxalat in einer Platinschale geglüht, wobei ein Gemenge von Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd entsteht. Aus der angewendeten Menge Natriumoxalat läßt sich der Wirkungswert leicht berechnen. Beim Glühen des Natriumoxalates hat man darauf zu achten, daß alle Kohle verbrennt, im übrigen läßt sich das Glühen leicht und ohne Verlust bewerkstelligen. Den Rückstand bringt man in einem Becherglase mit einem geringen Überschuß der einzustellenden Säure zusammen und entfernt die Kohlensäure durch Erhitzen. In üblicher Weise titriert man den Säureüberschuß unter Zuhilfenahme von Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Auch zur Einstellung von Permanganatlösung ist das reine wasserfreie Natriumoxalat sehr geeignet. Eine abgewogene Menge Natriumoxalat wird in einem Kolben in Wasser gelöst, alsdann wird die Titrierung in üblicher Weise in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. 0,1 g Natriumoxalat entspricht 14,91 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Säure bezw. Kaliumpermanganatlösung.

Zur Titerstellung des Kaliumpermanganates mit oxalsauren

---

1) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 333 u. 512.

Salzen empfiehlt C. Rust[1]) Manganoxalat $MnC_2O_4+2H_2O$. Ein Manganoxalat, welches genau dieser Zusammensetzung ist, leicht rein erhalten wird und durchaus nicht hygroskopisch ist, läßt sich leicht folgendermaßen erhalten. In Wasser suspendiertes Mangankarbonat wird zum Sieden erhitzt und bis zur sauren Reaktion mit einer warmen Lösung von reiner Oxalsäure versetzt. Das Oxalat wird zunächst einigemal dekantiert, dann auf dem Filter an der Saugpumpe kräftig ausgewaschen und darauf einfach zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet.

Über die Synthese der Weinsäure in wissenschaftlicher und technischer Beziehung; von Sylvestro Zinno[2]). Durch Einwirkung von H_2O_2 auf Bernsteinsäure entsteht Weinsäure: $C_4H_6O_4 + 2H_2O_2 = C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Man läßt eine konzentrierte Bernsteinsäurelösung mit einem Überschuß von reinem, neutralem 10%igem H_2O_2 im geschlossenen Rohr 2—3 Tage lang unter häufigem Umschütteln in Berührung und dampft die Reaktionsflüssigkeit darauf zur Kristallisation ein. Die freie Bernsteinsäure kann bei diesem Prozeß durch das saure Kaliumsalz ersetzt werden. — Ein zweiter Weg zur Weinsäuresynthese ist durch die Einwirkung von Calciumhypochlorit auf Calciumsuccinat bei Wasserbadtemperatur gegeben: $CaCl_2O_2 + CaC_4H_4O_4 = CaCl_2 + CaC_4H_4O_6$. Auch die gewöhnliche Links-Äpfelsäure und deren saures Kaliumsalz gehen bei der Einwirkung von H_2O_2 (im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 15—20 Tagen) in Weinsäure über. Während diese Synthesen lediglich theoretisches Interesse besitzen, dürfte die folgende nicht ohne technische Bedeutung sein. Sie besteht in der Einwirkung von CO_2-Gas auf eine Lösung von glyzerinsaurem Kalium unter 3 Atm. Druck: $C_3H_5KO_4 + CO_2 = C_4H_4O_6 . HK$. Die für diese Synthese nötige Glyzerinsäure erhält man bequem durch Kochen von Glyzerin, welchem 10% HNO_3 (D. 1,44) zugesetzt sind, mit Bleisuperoxyd oder Mennige bis zur Entfärbung und Umsetzen des auskristallisierenden Bleiglyzerolats mit K_2CO_3. $2PbO_2 + 2C_3H_8O_3 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Pb(C_3H_5O_4)_2 + 5H_2O + NO + NO_2$ oder $Pb_3O_4 + 2C_3H_8O_3 + 6HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + Pb(C_3H_6O_4)_2 + 6H_2O + 2NO$.

Nachweis der gewöhnlichen Weinsäure mittelst Links-Weinsäure; von J. N. Brönsted[3]). Wird in der Kälte eine 1%ige Lösung von Weinsäure mit essigsaurem Calcium in geringem Überschuß versetzt, so beginnen nach einigen Minuten kleine glänzende Kristalle von Calciumtartrat $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ sich am Boden des Gefäßes abzuscheiden. Ist die Konzentration der Lösung nur 0,1%, so erscheint der Niederschlag erst nach 2—3 Stunden, in noch bedeutend schwächeren Lösungen bleibt er ganz aus. Fügt man nun zu einer solchen, mit Calciumacetat versetzten und klar gebliebenen Lösung einige Tropfen einer Links-Weinsäurelösung, so wird die Flüssigkeit sogleich oder nach einigen Sekunden durch

1) Ztschr. anal. Chem. 1902, 606. 2) Monit. scient. (4) 16. II. 493.
3) Ztschr. anal. Chem. 1903, 42. 15.

eine seideglänzende Ausscheidung getrübt, die bald in einen weißen, allmählich sich absetzenden Niederschlag übergeht — traubensaures Calcium $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, das bedeutend schwerer löslich ist als die entsprechenden Tartrate. Noch bei einer Konzentration von 0,0001 % wurde nach 2 Stunden eine feine Suspension erhalten.

Eine charakteristische Reaktion der freien Weinsäure; von Domenico Ganassini [1]). Die Weinsäure und ihre Salze werden gewöhnlich durch Fällung ihrer wässerigen Lösung mit ammoniakalischem Chlorcalcium als weinsaures Calcium nachgewiesen, das weiter durch seine Löslichkeit in Ätzalkalien und durch sein Wiederausscheiden beim Erhitzen identifiziert wird. Außerdem wird freie Weinsäure erkannt durch den Niederschlag von weinsaurem Kalium-Natrium, welchen sie mit Alkalien erzeugt. Verf. hat nun gelegentlich einer Arbeit über den Nachweis von Schwefelcyanwasserstoffsäure gefunden, daß beim Behandeln von Mennige mit Weinsäure und nachherigem Aufkochen die Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelcyankalium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei erzeugt. Durch diese Reaktion unterscheidet sich die Weinsäure von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Baldriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure, welche Säuren alle ein anderes Verhalten zeigen. Die gleichzeitige Anwesenheit einer dieser Säuren stört die für freie Weinsäure charakteristische Reaktion nicht. Man verfährt bei der Untersuchung auf freie Weinsäure folgendermaßen: Man erhitzt die auf freie Weinsäure zu untersuchende Flüssigkeit, die frei von mineralischen Säuren sein muß, zum Sieden, gibt nach und nach etwas Mennige hinzu und zwar ein klein wenig mehr, als man Weinsäure voraussetzt, filtriert, fügt dem Filtrat ein gleiches Volumen einer 20 %igen Schwefelcyankaliumlösung hinzu, erhitzt noch einmal bis zum Sieden und läßt absetzen. Nach kurzer Zeit entsteht bei Anwesenheit von freier Weinsäure ein schwärzlicher Niederschlag von Schwefelblei. Die Reaktion ist noch deutlich bei einer 1 %igen Weinsäurelösung, und ihre Anwendung empfiehlt sich besonders bei Untersuchung von Wein, Zitronensäure und Äpfelsäure.

Über einen neuen acidimetrischen Indikator; von L. J. Simon [2]). Wie bereits früher [3]) erwähnt, kann das *isopyrotitrarsaure Eisen* $(C_7H_8O_3)_3Fe.2H_2O$ als Indikator in der Acidimetrie dienen und zwar vermag es gleichzeitig das Helianthin und Phenolphthaleïn zu ersetzen. Säuren rufen in der neutralen, stark verdünnten, orangegelb gefärbten Lösung des Salzes einen Farbenumschlag in Rosaviolett hervor, der dem Farbenwechsel des Helianthins von Gelb in Rosa gleichwertig ist. Alkalien entfärben die orangegelbe Lösung oder besser bewirken einen Übergang in Blaßgelb, entsprechend dem Farbenumschlag des Phenolphthaleïns von farblos in Rosaviolett. Mineralsäuren, organische Säuren, Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure und Alkalikarbonate können in Gegenwart

1) Bollet. Chimic. Farmac., August 1903.
2) Compt. rend. 135, 437. 3) Dies. Bericht 1901, 236

von Ferriisopyrotritarat genau so titriert werden, wie in Gegenwart von Helianthin und Phenolphthaleïn. Bei der Phosphorsäure wird z. B. durch 1 Mol. Alkali der Farbenumschlag des Eisensalzes in Orangegelb (Helianthin), durch das zweite Mol. Alkali der Farbenwechsel in Blaßgelb (Phenolphthaleïn) hervorgerufen. Gegenüber Alkalikarbonaten verhält sich das Eisensalz wie Phenolphthaleïn, gegenüber freier Kohlensäure und Alkalibikarbonaten wie das Helianthin, d. h., im ersteren Fall reagiert es, im letzteren nicht. Durch einen großen Säureüberschuß wird das Reagens entfärbt, doch erscheint in der Regel bereits bei genügender Verdünnung die Rosaviolettfärbung wieder. Die Oxalsäure macht insofern eine Ausnahme, als bereits ein ziemlich geringer Überschuß Entfärbung hervorruft, jedoch läßt sich diese Säure sehr gut von Orangegelb auf Blaßgelb titrieren (Phenolphthaleïn); die rosaviolette Färbung tritt hierbei überhaupt nicht auf. Eine weitere Eigentümlichkeit des Eisenreagenses ist die, daß seine orangegelbe Färbung direkt die neutrale Reaktion einer Flüssigkeit anzeigt, d. h. die Flüssigkeit ist in diesem Falle neutral gegenüber Phenolphthaleïn und Helianthin.

Die Löslichkeit von Zitronensäure und Weinsäure in Äther gibt das D. A.-B. IV bei ersterer zu 1 zu etwa 50 und bei letzterer genau 1 : 50 an. Dieselben Verhältnisse finden wir in einigen anderen Pharmakopöen und pharmazeutischen Handbüchern, doch werden in der Literatur auch sehr abweichende Löslichkeitskoeffizienten angegeben. Um hierüber Klarheit zu schaffen, hat J. Tait[1]) die Frage experimentell geprüft und dabei gefunden, daß ein reiner Äther, spez. Gew. 0,721, bei 15° C. trockne, fein gepulverte Zitronensäure im Verhältnis 1 : 40 zu lösen imstande ist, dagegen 196 T. desselben Äthers nötig sind, um 1 T. Weinsäure in Lösung zu bringen.

Nachweis von Zitronensäure; von Bernh. Merk[2]). Zitronensäure wird beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxydgas und Acetondikarbonsäure zerlegt. Wird nun die schwefelsaure Lösung mit Wasser vorsichtig verdünnt und hierauf alkalisch gemacht, so entsteht auf Zusatz einiger Tropfen frischbereiteter wässeriger Nitroprussidnatriumlösung die bekannte Ketonfärbung, welche auf Zusatz von Essigsäure in die für Ketone charakteristische Farbe umschlägt. Bei Gegenwart von Weinsäure versagt für gewöhnlich die Reaktion, da die durch die konzentrierte Schwefelsäure hervorgerufene Schwarzfärbung die Erkennung der Reaktion sehr beeinträchtigt. Diesem Übelstande kann jedoch abgeholfen werden, wenn statt reiner Schwefelsäure eine Mischung aus Essigsäureanhydrid (3—4 Teile) und Schwefelsäure (6—7 Teile) verwendet wird, und dieselbe 5—10 Minuten bei ca. 90—95° C. einwirken gelassen wird. Die Weinsäure wird acetyliert und so vor der allzu heftigen Einwirkung der Schwefelsäure geschützt.

---

1) Pharm. Journ. 1903, No. 1710; d. Pharm. Ztg. 1903, 370.
2) Pharm. Ztg. 1903, 834.

Es kann nach dieser Methode noch bequem 0,001 g Zitronensäure nachgewiesen werden. Z. B. wird 0,1 g einer 1 %igen Weinsäure-Zitronensäure-Mischung mit 4 Tropfen Essigsäure-Anhydrid und 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure ca. 5 Minuten erwärmt, hierauf vorsichtig alkalisch gemacht nach vorhergegangener entsprechender Verdünnung mit Wasser und hierauf mit Nitroprussidnatrium und Essigsäure versetzt, so tritt noch deutlich die Ketonreaktion ein.

Die zitronensauren Salze des Rubidiums, die bisher als Arzneimittel keine Anwendung gefunden haben, während eine ganze Anzahl anderer Rubidiumsalze analog den Kaliumsalzen therapeutisch versucht worden sind, hat A. Rychnovsky [1]) näher studiert. Das *einbasische Rubidiumcitrat*: $CH_2COORb.C(OH)COOH.CH_2COOH$, wurde durch Neutralisieren der Lösungen stöchiometrischer Mengen von Rubidiumkarbonat und Zitronensäure hergestellt und aus der Lösung durch Zugabe von Alkohol abgeschieden. Das Salz kristallisiert wasserfrei in schönen farblosen Kristallen, die einen angenehmen säuerlichen Geschmack und den Schmelzpunkt von 184° C. besitzen. Das *zweibasische Rubidiumcitrat*: $(CH_2COORb)_2.C(OH)COOH$, wurde in ähnlicher Weise wie das vorige Salz dargestellt, läßt sich jedoch durch Alkohol nicht ausscheiden. Man dampft deshalb die Lösung zur Trockne. Das Salz schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 212° C. Das *dreibasische Rubidiumcitrat*: $CH_2COORb.C(OH).COORb.CH_2COORb$, wurde ebenso hergestellt wie das vorhergehende Salz; es bildet eine äußerst zerfließliche Masse, die nur im Vakuum zu einer gummiartigen Masse erstarrt.

Über *Ferri-Ammoniumcitrat;* von W. Wobbe [2]). Verf. unterscheidet nach den verschiedenen Darstellungsweisen drei Modifikationen, das rote, grüne und gelbe Ferri-Ammoniumcitrat. Verf. analysierte diese drei Modifikationen und kam auf Grund der gefundenen Resultate zu dem Ergebnis, daß alle drei Citrate als Gemische von wechselnden Mengen Eisencitrat mit Ammoniumcitrat anzusehen sind. Im roten und gelben Citrat ist dem Verhalten nach das dreibasische Ammoniumcitrat als eine Komponente anzunehmen, das beim Erhitzen unter Ammoniakabspaltung in zwei- bezw. einbasisches Salz übergeht, im grünen Salz ist dagegen ein saures Citrat mit Sicherheit anzunehmen.

Über das Citarin; von Rudolf Berendes [3]). Bei der Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Zitronensäure in der Wärme entsteht die zweibasische Anhydromethylenzitronensäure. Diese Säure bildet weiße, geruchlose, säuerlich schmeckende Kristalle vom Schmp. 206—208°, die sich in der Kälte in etwa 20 Teilen, in der Hitze leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Äther lösen. Das Dinatriumsalz dieser Säure ist das Citarin, das sich in kaltem Wasser sehr leicht zu einer wenig schmeckenden Flüssigkeit von neutraler Reaktion löst. Beim Erhitzen des

1) Österr. Chem.-Ztg. 1903, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1903, 186.
2) Apoth.-Ztg. 1903, 754. 3) Ber. d. d. pharm. Ges. 1903, 374.

Salzes für sich verkohlt es unter Entwickelung von Formaldehydgeruch ohne zu schmelzen, ebenso spaltet die Lösung beim Erwärmen Formaldehyd ab. Die Lösungen müssen also kalt bereitet werden. Mit Mineralsäuren versetzt, scheidet die konzentrierte Citarinlösung freie Methylenzitronensäure ab, die die obengenannten Eigenschaften zeigt. Alkalien spalten beim Erwärmen der Lösung freien Formaldehyd ab, der durch den Geruch, sowie seine chemischen Reaktionen leicht erkannt werden kann. Setzt man zu einer Lösung von 0,1 g Citarin in 10 ccm Wasser, der 5 Tropfen einer Natriumkarbonatlösung (1 : 20) zugegeben sind, einige Tropfen von verdünnter Silbernitratlösung und erwärmt, so geht der entstandene weiße Niederschlag in schwarzes metallisches Silber über. Die Reinheit des Salzes ergibt sich aus seiner klaren Löslichkeit, der schwach sauren Reaktion, sowie aus der Reinheit der durch Säuren daraus abgeschiedenen freien Methylenzitronensäure. Zum Nachweise des Citarins empfiehlt F. Goldmann folgende charakteristische Reaktion. Schichtet man auf (5 ccm) kalte, konzentrierte Schwefelsäure, die etwa 5 % Natriumnitrit enthält, eine Lösung (5 ccm) von 0,1 g Citarin in 10 ccm Wasser, so entsteht unter Entbindung von Stickstoffdioxyd an der Berührungsstelle eine blaue Zone. Das Citarin muß in gut verschlossener Flasche aufbewahrt werden, da es sonst leicht Feuchtigkeit anzieht und sich zusammenballt. Da sich das Mittel in den üblichen Dosen als ganz unschädlich erwiesen hat, so bedarf es bei der Verordnung kaum einer Vorsichtsmaßregel.

f. Säureamide, Amidosäuren und Aminbasen.

Verbesserte Methode zur Darstellung von Betaïn. Die Melassen und Osmosewässer enthalten 5—13 %, die Melasseschlempen bis 18 % Betaïn auf Trockensubstanz berechnet. Die Gewinnung nach dem bisherigen Verfahren war jedoch ziemlich umständlich. Nach dem Verfahren von Stanek[1]), welches sich auf die außerordentlich große Beständigkeit des Betaïns gegen konzentrierte Schwefelsäure gründet, läßt sich aus Melassen, Osmosewässern u. s. w. das Betaïn fast quantitativ abscheiden. Gleiche Mengen Melasse u, s. w. und konzentrierte Schwefelsäure werden in einem geräumigen Gefäße gemischt. Nach Beendigung des stürmischen Schäumens erhitzt man die lockere Masse 3 Stunden auf 120 bis 130° C. Hierauf rührt man mit Wasser an, setzt Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion zu und dampft zur Trockne. Die gepulverte Masse kocht man mehrmals mit 96 %igem Alkohol aus und bringt hierdurch fast sämtliches Betaïn in Lösung. Aus der mit Klärkohle behandelten alkoholischen Lösung erhält man das Betaïn entweder direkt beim Eindampften kristallisiert oder durch Einleiten von Salzsäuregas quantitativ als Chlorhydrat. Aus 100 g

---

1) Böhm. Ztschr. f. Zuckerind. 1902, 287; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 815.

Melasse, welche 0,67 % Betaïnstickstoff (entsprechend 7,34 g Betaïnchlorhydrat) enthielt, wurden nach dieser Methode 6,8 g Chlorhydrat gewonnen.

Eine quantitative Methode zur Trennung des Leucins und Tyrosins; von S. Habermann und R. Ehrenfeld[1]. Als ein geeignetes Mittel zur Trennung des Leucins und Tyrosins erwies sich der Eisessig, indem nach den durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen 100 Teile davon bei 16° C. 10,90 Teile Leucin lösen, bei Siedehitze 29,23 Teile, während 100 Teile Eisessig bei 16° C. 0,145 Teile Tyrosin lösen und in der Siedehitze 0,18 Teile dieses Körpers. Rohfraktionen von Leucin-Tyrosingemengen, wie sie durch Hydrolyse des Caseïns mittels Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür nach der Methode von Hlasiwetz-Habermann gewonnen worden waren, wurden am Rückflußkühler mit Eisessig zum Sieden erhitzt, wodurch das Leucin äußerst leicht in Lösung ging, während das Tyrosin am Boden des Gefäßes zurückblieb und abfiltriert werden konnte. In analoger Weise konnte dieses Trennungsverfahren auf seine quantitative Zuverlässigkeit hin geprüft werden, indem chemisch reines Leucin und Tyrosin in genau gewogenen Mengen zusammengebracht und mit Eisessig zum schwachen Sieden erhitzt wurden. Die so erhaltene Lösung des Leucins wurde abfiltriert, der Eisessig abgedunstet und der Rückstand gewogen. Sein Gewicht war namentlich in jenen Fällen, in welchen ein gleiches Volumen an Alkohol von 96 % zum Eisessig hinzugefügt worden war, von vorzüglicher Übereinstimmung mit der eingewogenen Menge an Leucin. Der Alkoholzusatz hatte somit die Löslichkeit des Tyrosins im Eisessig gänzlich aufgehoben, indem der Abdampfrückstand der Leucinlösung auch nicht spurenweise die bekannten Tyrosinreaktionen zeigte.

H. Struve[2] berichtete über das *Vorkommen und verschiedene Eigenschaften des Cholins.* Er wies schon früher hin auf das Vorkommen von Cholin im Weinstock. Wenn die erste Blattbildung an den Reben beginnt, so zeigen sich an den jungen Blattstielen kleine farblose Ausschwitzungen. Bringt man sie auf ein Objektglas, zerdrückt sie und verdampft nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Trockne, so erhält man einen unbedeutend glänzenden, schwach bräunlichen Rückstand, in welchem nach Zusatz einer Jodlösung nach Florence die bekannten Jodcholinkristalle reichlich auftreten. Man kann auch direkt die Tropfen auf dem Objektglase mit Jodjodkaliumlösung behandeln und die Bildung der Kristalle unter dem Mikroskope verfolgen. Cholin ließ sich auch im rohen Weinstein nachweisen. Man löst in Wasser, filtriert, versetzt das Filtrat mit Kalkhydrat im Überschuß und dampft zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit starkem Alkohol extrahiert und der Auszug eingedampft. In dem geringen Rückstande läßt sich, wie oben, Cholin nachweisen. — Verf. konnte sogar in verschiedenen Proben

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 37, 18; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Ztschr. anal. Chem. 1902, 41, 544.

von gereinigtem Weinstein noch Spuren von Cholin nachweisen. Versuche des Verf.s, zu einer quantitativen Bestimmungsmethode zu gelangen, ergaben kein brauchbares Resultat.

Zur Synthese des Cholins; von Martin Krüger und Peter Bergell[1]). Die Gewinnung von Cholin aus dem zuerst von A. W. Hofmann dargestellten Trimethylaminbromäthyliumbromid ist bisher in einfacher Weise nicht gelungen. Beim Behandeln mit Silberoxyd oder Ammoniak entsteht unter Wasserabspaltung die Vinylbase. Die Überführung des Hofmannschen Körpers in bromwasserstoffsaures Cholin gelingt nun leicht durch 3—4stündiges Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf 150—160° im geschlossenen Rohr. Die Gewinnung des Ausgangsmaterials wird dadurch bedeutend vereinfacht, daß man das freie Trimethylamin nach dem Trocknen über Calciumoxyd in auf 110—120° erhitztes Äthylenbromid einleitet. Die neue Synthese ermöglicht die billige Herstellung größerer Mengen salzsauren Cholins.

Über einige Derivate des Taurins und die Synthese der Taurocholsäure; von Siegfried Tauber[2]). Um der Frage, welcher Art die Synthesen sind, die das Taurin im Organismus durchmacht, näher zu treten, versuchte Verf. zunächst, ob es durch Synthesen gelänge, mit Taurin dieselben Anlagerungen vorzunehmen wie mit den Monaminosäuren. 1. Taurin und Benzoësäureanhydrid. Es entsteht nicht, wie zu erwarten gewesen, Benzoyltaurin, sondern es hatte eine C-Abspaltung stattgefunden, vermutlich nach folgender Reaktionsgleichung: $C_{14}H_{10}O_3 + 2C_2H_7NSO_3 = C_{15}H_{20}N_2S_2O + 3CO_2 + 2H_2O$. — 2. Taurin und Phtalsäureanhydrid. Auch hier spielte sich die Reaktion verwickelt, wahrscheinlich unter Zersetzen des Taurins ab, wie beim Benzoylprodukt wurde auch hier C, jedoch kein O abgespalten. Die Zusammensetzung des gut kristallisierenden, wohl charakterisierten Reaktionsprodukts entspricht am besten der Formel: $C_{25}H_{29}N_3S_3O_{16} + 7H_2O$. — 3. Taurin und Formaldehyd. Es entsteht ein äußerst unbeständiger, nicht analysierbarer Körper. — 4. Taurin und Cyanamid. Diese beide Körper ergeben das dem Kreatin entsprechende Taurocyamin (Dittrich und Engel). Ebenfalls reagiert das Taurin mit Guanidinkarbonat, jedoch ist die resultierende Verbindung nicht einheitlich. — 5. Einführung von Säure-Radikalen. Die Acetylierung, Benzoylierung und Behandlung mit Benzolsulfochlorid zeitigte keine Erfolge. Dies alles zeigt, daß Taurin nicht so reaktionsfähig wie die Monaminosäuren im allgemeinen ist. — 6. Taurin und Cholsäure. Taurin und Natriumcholat führen zu einer vom Verf. noch nicht ganz rein erhaltenen Substanz, der die Formel: $C_{26}H_{44}NSO_7Na$, die des taurocholsauren Natriums zukommt.

Synthese des Serins, der l-Glukosaminsäure und anderer Oxyaminsäuren; von E. Fischer und H. Leuchs[3]).

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 36, 2901; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Hofmeisters Beitr. zur chem. Physiol. Bd. IV, 323.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 3787.

Über eine neue Synthese des Serins; von E. Erlenmeyer jun[1]). Durch Kondensation von Ameisensäureester mit Hippursäureester durch Natriumäthylat erhält man in einer Ausbeute von 60 % das Natriumsalz des Oxymethylenhippursäureester nach folgenden Gleichungen: $H.CO_2C_2H_5 + NaOC_2H_5 = NaO.HC(OC_2H_5)_2$

$$NaO.CH(OC_2H_5)_2 + CH_2{<}{NH.CO.C_6H_5 \atop CO_2.C_2H_5}$$

$$= NaO.CH{:}C{<}{NH.CO.C_6H_5 \atop CO_2.C_2H_5} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Der freie Ester läßt sich in ätherischer Lösung durch Aluminiumamalgam zu Benzoylserinester $OH.CH_2.CH{<}{NH.CO.C_6H_5 \atop CO_2.C_2H_5}$ reduzieren, aus welchem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reines Serin $OH.CH_2.CH(NH_2).COOH$ gewonnen werden kann. Die Ausbeute ist bedeutend besser, als die von E. Fischer erhaltene.

g. Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wachsarten).

(Siehe auch Abschnitt VI unter: Fette und Öle.)

Natürlich vorkommendes und synthetisches Palmitodistearin. H. Kreis und A. Hafner[2]) erhielten durch häufiges Umkristallisieren von Schweinefett, Rindsfett und Hammelfett aus Äther Palmitodistearine $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Palmitodistearin aus Rinds- und Hammelfett $C_{55}H_{106}O_6$ kristallisiert aus Äther oder Ligroin in glänzenden Schüppchen, die aus mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehen, die bei 63,5° schmelzen. Palmitodistearin aus Schweinefett kristallisiert aus Äther oder Ligroin in großen Blättchen, die unter dem Mikroskop als wohlausgebildete längliche Tafeln erscheinen und bei 66,2° schmelzen. Synthetisches Palmitodistearin, dargestellt durch längeres Erhitzen von Distearin $C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$ mit Palmitinsäure unter vermindertem Druck, erwies sich als identisch mit dem α-Palmitodistearin aus Rinds- und Hammelfett. — Das aus Schweinefett erhaltene β-Palmitodistearin ist dagegen bis jetzt synthetisch noch nicht dargestellt worden.

Über Oxydation fetter Öle. Der Einfluß der atmosphärischen Oxydation auf Zusammensetzung und analytische Konstanten fetter Öle zeigt sich nach den Untersuchungen von Sherman und Falk[3]), wobei Proben von je 200 g mehrere Wochen lang in unverkorkten Flaschen stehen gelassen und gelegentlich geschüttelt, auch öfter dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, während Kontrollproben aus derselben Sendung in gut gefüllten, luftdicht verschlossenen Flaschen an dunklem Orte aufbewahrt wurden, in einer Abnahme der Jodzahl und einem Ansteigen des spez. Gewichtes und der Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe. Außerdem war eine geringe Zunahme der Acidität und des Ge-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 3769. 2) Ebenda 1903, 36, 1123.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 217.

haltes an flüchtigen Säuren zu beobachten. Bei Leinöl wurde eine Zunahme des Sauerstoffs ohne Veränderung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff festgestellt.

Darstellung von haltbaren, gleichzeitig Brom und Jod enthaltenden Fetten, bezw. Fettsäuren und deren Estern. Man behandelt die Fettsäuren bezw. deren Ester gleichzeitig mit Brom und Jod in zur vollständigen Halogenisierung unzureichenden Mengen. Gegenüber den Chlorjodverbindungen zeichnen sich diese neuen, haltbaren, Brom neben Jod enthaltenden Verbindungen dadurch aus, daß das Jod in ihnen viel lockerer gebunden ist und deshalb rascher zur Wirkung kommt. Um beispielsweise Bromjodfettsäure darzustellen, werden 10 kg Schweinefettsäure, welche im Maximum auf 100 Teile neben 38,2 Teilen Jod 20,3 Teile Brom aufzunehmen vermag, in geschmolzenem Zustande bei etwa 40° mit einer Lösung von 2 kg Jod und 1270 g Brom in 10 Liter Spiritus gut durchgeschüttelt. Die braune Jodfarbe schwindet nach wenigen Minuten. Man versetzt mit 10 Liter Wasser, trennt die Fettsäure von dem verdünnten Spiritus und wäscht sie 5—6 mal mit heißem Wasser. Das erhaltene Produkt enthält 14,87 % Jod und 9,59 % Brom. Zur Darstellung von Bromjodsesamöl werden 9 kg Sesamöl mit 1,26 kg Jod und 0,8 kg Brom in Eisessig, wie vorher angegeben, behandelt. Das Produkt enthält 11,62 % Jod und 7,45 % Brom. D. R.-P. 139566. Dr. W. Majert[1]), Berlin.

Zur Prüfung des Oleum Amygdalarum bemerkte W. Wobbe[2]) in Übereinstimmung mit andern Praktikern, daß die Elaidinprobe als Kriterium für die Echtheit eines Öles nur mit Vorsicht herangezogen werden dürfe. Verf. hat wiederholt Mandelöle in Händen gehabt, die unzweifelhaft echt waren und doch die Reaktion nur in ihrem ersten Teile, Färbung, hielten, nach 6 Stunden aber noch nicht völlig erstarrt waren. Nach 10—15 stündigem Stehen war dann die Erstarrung völlig eingetreten. Der Gehalt der rauchenden Salpetersäure an Salpetrigsäure, die Reihenfolge, in der man die Mischung vornimmt, und weiter das Alter des Mandelöls sind von Einfluß auf das Gelingen der Reaktion. Um bei den Jodzahlbestimmungen der chemischen Wage entraten zu können, empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: Nachdem das spezifische Gewicht des betreffenden Öles festgestellt worden ist, wird 1 ccm mittels einer genauen Pipette abgemessen, in 9 oder 10 ccm Chloroform gelöst und von dieser Lösung ein beliebiger Teil abgemessen und nach der üblichen Methode weiter behandelt. Aus der abgemessenen Öllösung, sowie dem spezifischen Gewicht ergibt sich dann ohne weiteres das Gewicht des verwendeten Öles. Bei festen oder halbfesten Fetten würde man in der Weise zu verfahren haben, daß man 5—6 g genau auf der Tarierwage abwägt, in Chloroform löst und von der Lösung einen beliebigen Teil abwägt oder besser abmißt.

1) Apoth.-Ztg. 1903, 175. 2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, Nr. 14; d. Pharm. Ztg. 1903, 362.

Gemischte Glyzeride in Olivenölen. Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über gemischte Glyzeride im Olivenöl hatte D. Holde[1]) ein solches von der Formel $C_{18}H_{33}O_2 . C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_2$ erhalten, aus welchem er durch Einwirkung Hüblscher Jodlösung auf die Chloroformlösung des Glyzerids ein gut kristallisiertes Chlorjodadditions-Produkt $(C_{18}H_{33}ClJO_2) . C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_2$ darstellen konnte. Diese Substanz stellt das zweite, bisher aus Fettbestandteilen gewonnene, gut charakterisierte Chlorjodadditionsprodukt dar; es dürfte geboten sein, die von Henriques angeregte Aufsuchung dieser Körper auch bei anderen Fetten zu verfolgen, da sie zweifellos ein bequemes Mittel für die Erkennung der Konstitution der verschiedenen Fettglyzeride darbieten. Aus den weiteren Versuchen Holdes geht hervor, daß große Mengen der im Olivenöl enthaltenen festen Säuren nicht, wie man bisher annahm, als einfache, hochschmelzende Triglyzeride, sondern als bei Zimmerwärme flüssige Verbindungen von 1 Molekül fester Säure mit 1 Molekül Glyzerin und 1 bezw. 2 Molekül Ölsäure im Olivenöl enthalten sein können. Damit erklären sich auch leicht die bisher anscheinend noch nicht beachteten Widersprüche zwischen dem beträchtlichen Gehalt an festen Säuren und den im Vergleich hierzu niedrig liegenden Erstarrungspunkten der meisten Öle. Ähnliche Betrachtungen ergaben sich für den Erstarrungspunkt fester Fette, in welchen in neuester Zeit wiederholt gemischte Glyzeride gefunden worden sind.

Oleum Ovorum. Neben dem echten Eieröl, das sich immer noch gewisser Wertschätzung in einigen Betrieben erfreut, kommt nach Gehe u. Co.[2]) ein Abfallprodukt der Eierkognakfabrikation in den Handel. Es besteht aus den leicht schmelzenden Teilen des Eieröls, die sich beim Stehen des fertigen Likörs oben als ölige Schicht abscheiden und entfernt werden. Solches Öl hat einen eigentümlichen aromatischen Beigeruch; es erstarrt erst bei +7°, das echte dagegen bei ungefähr +15°. Die abgeschiedenen Fettsäuren, deren Schmelzpunkt bei echtem Öle 36—39° ist, sind bei 25° vollkommen flüssig; bei 20° tritt teilweise Erstarrung ein.

Reinigen von Rizinusöl. Man entsäuert das rohe Öl mit alkoholischen Alkalien und entfernt die gebildeten Seifen zunächst mit verdünntem Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton und darauf in bekannter Weise mit Wasser. Beispielsweise werden 100 kg Risinusöl, welches die Säurezahl 12 haben möge, anhaltend mit einer Lösung von 2 kg Ammoniaksoda in 100 kg 50%igen Spiritus tüchtig durchgeschüttelt. Wenn man jetzt die Flüssigkeit der Ruhe überläßt, so trennt sie sich in kurzer Zeit in zwei Schichten, eine obere Ölschicht und eine untere Schicht, bestehend aus einer wässerigen alkoholischen Lösung von Soda und Seife. Man wäscht die Ölschicht jetzt so lange mit 40—50 %igem Weingeist, welcher auf 40—50° erwärmt ist, bis eine Ölprobe, mit Wasser durch-

1) Berichte d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 1902, 34, 4306.
2) Gehe u. Co., Dresden, Handelsbericht 1903, April.

geschüttelt, nicht mehr emulgiert, dann mehrere Male intensiv mit warmem Wasser und trocknet dann. War das Ausgangsprodukt frei von Aldehyden, so erhält man ein helles, klares, dickes Öl, frei von Geruch und Geschmack. D. R.-P. 144 180. Dr. W. Majert [1]), Berlin.

Über die Untersuchung von Wolloleïnen, die beim Destillieren des Wollfettes mit überhitztem Dampfe und Abpressen in der Kälte neben Wollstearin erhalten werden, berichtete Marcusson [2]). Durch die Hager-Salkowskische und die Liebermannsche Reaktion konnte die Anwesenheit von Wollfettalkoholen nachgewiesen werden. Die vorhandenen Fettsäuren konnten als Wolloleïnfettsäuren angesprochen werden. Jedoch ist die Frage, ob die vorhandenen Kohlenwasserstoffe lediglich bei der Destillation des Wollfettes entstanden oder teilweise als Mineralöle absichtlich zugesetzt worden waren, zur Zeit nicht lösbar. Die beim Kochen der unverseifbaren Anteile mit Essigsäureanhydrid in Lösung gegangenen Fettalkohole wurden nach dem Abtreiben des Lösungsmittels gereinigt, und stellten braune, zähe, kaum bewegliche, nicht fluoreszierende Flüssigkeiten dar, die die charakteristischen Reaktionen gaben. Die eine Probe enthielt 18 % Kolophonium, das nach Holde bestimmt wurde. Außerdem enthielten die Proben noch geringe Mengen Wasser, wasserlösliche Bestandteile und Spuren von Mineralsäure.

Über die Untersuchung einer Probe sog. *Wollfettwachses* wurde in den Helfenberger Annalen berichtet. Das Wollfettwachs stellte eine wachsartige, grünlich-braune Masse dar, mit wollfettartigem Geruch. Dasselbe war in Spiritus unlöslich, in Äther und Schwefelkohlenstoff nicht klar, in Chloroform verhältnismäßig leicht und klar löslich. Beim Kochen des Wollfettwachses mit wässeriger Kalilauge trat Verseifung ein. Die entstandene Wachsseife löste sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Spiritus. Die bei der Untersuchung gefundenen Werte waren folgende: Schmp. 72° C., spez. Gew. bei 15° C. 0,9679, S.-Z. d. 24,97, V.-Z. h. 67,20, E.-Z. 42,23, J.-Z. n. H.-W. 10,00—10,17—10,55 [3]).

J. Mauthner und W. Suida [4]) berichteten über die Oxydationsprodukte des *Cholesterins.* Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde vorwiegend die Säure $C_{12}H_{16}O_8$, mit Kaliumpermanganat in der Kälte die Säure $C_{13}H_{18}O_8$ und in der Hitze $C_{14}H_{20}O_9$ erhalten. Alle diese Säuren sind vierbasisch, und verläuft ihre Bildung nicht quantitativ, so daß die Bildung aller drei Säuren bei jeder Art der angewendeten Oxydationsverfahren nicht ausgeschlossen erscheint. Neben diesen Säuren werden noch andere saure Oxydationsprodukte gebildet. Jede der drei Säuren kann durch Abspaltung von Wasser oder von Kohlendioxyd leicht in mehrere andere Verbindungen übergehen. Die Verfasser werden die Untersuchung fortsetzen.

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 766.
2) Chem. Ztg. 1903, Rep. 176.
3) Helfenb. Annal. 1902.
4) Monatsh. f. Chem. 1903, 24, 175.

Derivate des Cholesterins haben Mauthner und Suida[1]) dargestellt. Beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in ätherische Lösung von Cholesterin entsteht ein Additionsprodukt: $C_{27}H_{43}NO_3$, das leicht unter Rückbildung von Cholesterin zerfällt. Behandelt man Cholesterylacetat in Salpetersäure mit salpretigsaurem Natrium, so erhält man Nitrocholesterylacetat: $C_{29}N_{46}NO_4$, aus diesem erhält man durch Reduktion das Acetat des Cholestanols. Das Nitrocholesterylchlorid gibt bei der Reduktion Chlorcholestanon. Beim Behandeln von Cholesterychlorid mit Chlor in Chloroformlösung bei Gegenwart von Jod entstehen höherchlorierte Produkte, die mit alkoholischem Natrium reichliche Mengen Chlorwasserstoff abspalten. Aus dem aus Cholesterychlorid erhaltenen Kohlenwasserstoff: $C_{19}H_{28}$ wurden aldehydartige Substanzen und ein kristallisiertes Spaltungsprodukt gewonnen. Die Spaltung des Cholesterychlorids in der Hitze verläuft je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Das Cholesterin bildet mit Säuren salzartige Verbindungen, von denen salzsaure und das neutrale Oxalat: $(C_{27}H_{44}O)_2C_2H_2O_4$ dargestellt wurden. Außerdem wurde der neutrale Oxalsäure-Cholesterylester: $C_2O_4(C_{27}H_{45})_2$ dargestellt.

Über die Einwirkung von Salpetersäure sowie von Chromsäure auf Cholesterin; von A. Windaus[2]).

Über den Abbau des Cholesterins; von Otto Diels und Emil Abderhalden[3]). Durch Oxydation von aus Gallensteinen gewonnenem Cholesterin mit alkalischer Bromlösung ist es den Verff. gelungen, eine schön kristallisierende Säure zu erhalten. Dieselbe schmilzt bei 297° (korr.). Von Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung fast gar nicht aufgenommen (Äther, Alkohol, Essigester, Petroläther), sie ist etwas leichter löslich in kochendem Aceton und Eisessig. Am leichtesten löst sie sich in Diäthyl- und Methyläthylketon. Verdünnte Alkalilaugen und Ammoniak nehmen die Säure leicht auf. Die Molekulargewichtsbestimmungen des Äthylesters der isolierten Verbindung ergaben, daß der erhaltenen Säure die Formel $C_{20}H_{32}O_3$ zukommt. Für den Ester ergab sich die Formel: $C_{22}H_{36}O_3$. Die Säure $C_{20}H_{32}O_3$ verhält sich wie eine gesättigte Verbindung. Die Funktion des dritten Sauerstoffatoms ist noch nicht aufgeklärt. Weder gelang es, die Säure in ein Hydrazon zu verwandeln, noch ließ sich dieselbe acetylieren. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme einer tertiären Hydroxylgruppe. Für diese Annahme spricht auch die Zusammensetzung des sehr schön kristallisierenden Silbersalzes: $C_{40}H_{61}O_6Ag_3$.

Das Anthesterin, ein neues Pflanzencholesterin; von F. Klobb[4]). Verf. hat aus den Blütenbüscheln der römischen Kamille einen Körper ausziehen können, der den Phytosterinen eingereiht werden muß. Man erhält ihn neben dem von Naudin beschriebenen

1) Chem. Ztg., 1903, 733. 2) Habilitationsschrift, Freiburg 1903. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36. 3177. 4) Bull. Soc. chim. 1902, 1229; durch Chem. Ztg. 1903, Rep. 3.

Kohlenwasserstoff Anthemen $C_{18}H_{36}$ vom Schmp. 64°, wenn man die Blüten 15—20 Tage in Petroläther bei 35—37° mazeriert. Das rohe Anthesterin schmilzt bei 180—195° und stellt ein weißes Pulver dar. Man erhält aus 1 kg Blüten 2,4—2,7 g. Mit Benzoylchlorid bildet das Anthesterin ein in Äther unlösliches Benzoat, das durch überschüssigen absoluten Alkohol aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff in Lamellen ausgefällt wird, die dann bei 284—286° schmelzen. Verseift man dieses Benzoat durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol und der doppelten theoretisch erforderlichen Menge Kali, so gelangt man zu dem freien Anthesterin, das aus siedendem Alkohol oder einem Gemische aus Benzol und Alkohol in Federbüscheln oder feinen Nadeln vom Schmp. 221—223° kristallisiert. Die Zusammensetzung des Anthesterins entspricht der Formel $C_{28}H_{48}O$ oder $C_{29}H_{50}O$. Es ist wie das Benzoat rechtsdrehend. Das Anthesterin zeigt einige empfindliche Farbreaktionen. Gegen Brom verhält sich dieses Phytosterin anders als das Cholesterin: es entsteht kein Additionsprodukt.

Betasterin nennt A. Rümpler [1]) den unverseifbaren Bestandteil des in der Rübe enthaltenen Fettes. Es hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$ und ist ein Cholesterin, mit denen es folgende Eigenschaften gemein hat: es gibt, mit etwas Eisenchlorid, Salzsäure und Chloroform in einem Porzellanschälchen verdampft, eine dunkelblaue Färbung, mit konzentrierter Salpetersäure verdampft, einen hellgelben Rückstand, der sich, mit Ammoniak befeuchtet, braunrot färbt. In Schwefelkohlenstoff gelöst, addiert das Betasterin, wie andere Cholesterine, Brom. Es unterscheidet sich aber von allen bekannten Cholesterinen dadurch, daß es optisch inaktiv ist. Es kristallisiert ferner aus seiner Lösung in mit Äther vermischtem Weingeist in wasserfreien, zu Sternen vereinigten Nädelchen.

Unter dem Namen *Lecithol* bringt die Firma J. D. Riedel, Berlin ein nach eigenem Verfahren aus frischem Hühnereigelb hergestelltes Lecithin in den Handel. Dasselbe bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine wachsweiche, leicht ranzig werdende Masse von eigenartigem Geruche und mildem Geschmacke. Eine von Aufrecht [2]) ausgeführte Analyse des bei 70° C. im Vakuum getrockneten Präparates ergab folgende Zusammensetzung: 68,72 % Kohlenstoff, 9,66 % Wasserstoff, 4,02 % Stickstoff, 0,28 % Schwefel, 9,97 % Sauerstoff, 3,77 % Phosphor, 3,58 % Asche.

h. Cyanverbindungen.

Eine neue Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege; von Gruszkiewicz [3]). Zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs durch direkte Überführung in chemische Verbindungen wurde früher versucht, Cyanwasserstoff aus Acetylen und Stickstoff

1) Ber. d. D. chem Ges. 1903. 975. 2) Pharm. Ztg. 1903, 7.
3) Ztschr. f. Elektroch. 1903, 22. I; d. Biochem. Centralbl. 1903.

unter der Einwirkung der elektrischen Entladungen direkt synthetisch darzustellen, doch krankt diese Methode außer großen technischen Schwierigkeiten daran, daß das Acetylen unter C-Ausscheidung z. T. selbst zersetzt wird. Bessere Resultate erhält man, wenn man durch ein Gemisch von CO, N und H — das in der Technik viel benutzte Generatorgas — elektrische Funken schlagen läßt. Die Reaktionsgleichung gibt Verf. als wahrscheinlich wie folgt an: $2CO + 3H_2 + N_2 = 2HCN + 2H_2O$. Zur Erzielung guter Ausbeuten an HCN ist es erforderlich, die richtige Zusammensetzung des Gemisches (49—52 % CO) innezuhalten und die Elektroden nahe (ca. 3—4 mm) aneinander zu bringen. Auch Kohlensäure soll sich auf dem gleichen Wege bei Stickstoffgegenwart zu HCN reduzieren lassen.

Über *Calciumcyanamid* als neues Ausgangsmaterial zur Herstellung von Alkali-Cyaniden, bei welchem der Cyanidstickstoff aus dem Stickstoff der Luft gewonnen wird, sprach G. Erlwein[1]).

Darstellung von Cyaniden aus neben Blausäure auch Sauerstoff oder Stickoxyd enthaltenden Gasen. D. R.-P. 145748. Die bei der Oxydation von Rhodansalzen mittels Salpetersäure entstehenden Gase werden über Alkalikarbonate geleitet, die am besten auf dunkler Rotglut zu halten sind. Bei Verwendung von Natriumkarbonat erhält man so bei 450° ein etwa 98—99 % Natriumcyanid enthaltendes feines Pulver, das in Wasser völlig löslich ist und nur wenig Cyanat enthält.

Die Zusammensetzung von Handelscyankalium ist nach den Mitteilungen von Whitby[2]) trotz der Angabe eines Gehaltes von 98 % sehr schwankend. Meist sind es unreine Gemische von Kalium- und Natriumcyanid. Er schlägt vor, entweder den Cyangehalt oder im Kaliumcyanid den Natriumcyanidgehalt zu normieren oder nur Natriumcyanid in den Handel zu bringen. Fünf Handelssorten ergaben folgende Werte:

	I	II	III	IV	V
Kalium	6,5	30,5	30,8	45,6	—
Natrium	41,0	23,9	22,1	11,4	47,5
Cyan	39,0	38,8	37,6	40,4	51,2
Kohlensäure	7,5	3,0	4,7	0,3	Spur
Unbestimmte Verunreinigungen	5,6	3,8	4,8	2,3	1,3
Cyanidgehalt	73,0	85,6	83,5	94,8	98,7

Eine geringe Menge Silber fand K. Friedrich[3]) in einem »*Kalium cyanatum purissimum pro analysi*« und zwar 0,53 mg in 44 g Substanz; dies entspricht einem Silbergehalte des Cyankaliums von 12 g pro Tonne. Im »Kalium cyanatum fusum purum«, welches von einer anderen Firma bezogen worden war, konnte selbst bei Anwendung von 150 g Substanz keine Spur von Silber nachgewiesen werden. Verf. nimmt an, daß der Silbergehalt im erstgenannten Cyankalium auf die Verwendung silberner Ge-

1) Vortrag gehalten auf dem V. intern. Kongreß f. angew. Chem. Apoth.-Ztg. 1903, 586. 2) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 85.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 776.

fäße oder Gerätschaften bei Herstellung desselben zurückzuführen sein dürfte und hält dafür, daß ein so geringfügiger Gehalt an Silber im allgemeinen ohne störenden Einfluß sein wird.

Jodometrische Bestimmung des Quecksilbercyanids; von E. Rupp und A. Schiedt[1]). Jodlösung wird von Quecksilbercyanid sofort entfärbt im Sinne der Gleichung $Hg(CN)_2 + 4J = HgJ_2 + 2CNJ$. Störend ist bei dieser Umsetzung, daß Jodcyan wie freies Jod Stärke bläut und daß der Endpunkt der Umsetzung wegen der gelblichen Farbe nicht scharf zu erkennen ist. Verff. schlagen deshalb vor, einmal eine Quecksilbercyanidlösung nach Zusatz von etwas Natriumbicarbonat bis zur deutlichen Gelbfärbung zu titrieren, wobei zu niedrige Werte gefunden werden, alsdann eine bestimmte Menge Jodlösuug nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit einer 1%igen Quecksilbercyanidlösung auf schwach gelblich zu titrieren, wobei zu hohe Werte gefunden werden. Das Mittel aus den Bestimmungen gibt ein brauchbares Resultat.

Über Quecksilberoxycyanide; von Richard[2]). Der Verf. hat eine Reihe von Präparaten, die unter der Bezeichnung »Quecksilberoxycyanid« im Handel waren, untersucht und nachgewiesen, daß sie sämtlich der Zusammensetzung $Hg(CN)_2$ entsprachen, also ausschließlich aus Quecksilbercyanid bestanden. Es ist daher anzunehmen, daß die im Laufe der letzten Jahre dem Quecksilberoxycyanid zugesprochenen therapeutischen Eigenschaften dem längst bekannten und in der Therapie angewandten Quecksilbercyanid zukommen. — Der Verf. hat nun versucht, ein der Formel $Hg(CN)_2 . HgO$ entsprechendes Präparat darzustellen, und er gelangte zum Ziele, indem er 100 g Quecksilbercyanid und 70 g gelbes Quecksilberoxyd mit 2000 ccm Wasser 3 Stunden lang am Rückflußkühler kochte, das überschüssige Quecksilberoxyd abfiltrierte und das beim Erkalten aus dem Filtrat ausgeschiedene Produkt nach dem Auswaschen mit 1 l Wasser bei 40—50° trocknete. Er erhielt so ein vollkommen weißes, unter dem Mikroskop deutlich kristallinisches Präparat, das 85,3 % Hg und 11,111 % CN enthielt. Diese Zusammensetzung kommt der Formel $Hg(CN)_2 . HgO$ sehr nahe. Das Präparat zersetzt sich bei Temperaturen zwischen 80 und 100° teilweise und wird schwarz und glänzend. Es besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol als das Quecksilbercyanid: 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur 1,10 Teile Oxycyanid, während von dem Cyanid 5,5 Teile gelöst werden; 1 Teil Cyanid löst sich in 20 Teilen 90%igen Alkohols, während 1 Teil des Oxycyanids 110 Teile Weingeist zur Lösung bedarf. Von Kali- und Natronlauge wurde das Quecksilberoxycyanid nicht gefärbt, hingegen wurde durch konzentrierte Ammoniakflüssigkeit, welche das Cyanid leicht löst, aus dem Oxycyanid ein reichliche Mengen gelbes Quecksilberoxyd enthaltender Niederschlag abgeschieden. Beim Kochen des

1) Arch. d. Pharm. 1903, 328.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVIII, 553.

Quecksilberoxycyanids mit 90%igem Weingeist scheidet sich ebenfalls ein Quecksilberoxyd enthaltender Niederschlag aus.

Über die Löslichkeit des Berlinerblaus unter gewissen Bedingungen; von Ch. Coffignier[1]). Berlinerblau vermag sich in einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Salzsäure und Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol in ziemlich beträchtlicher Menge (bei Anwendung von Amylalkohol bis zu 4%) zu lösen. Die äthylalkoholischen Lösungen scheiden im Gegensatz zu den übrigen bald wieder Berlinerblau aus; aus sämtlichen Lösungen wird der Farbstoff durch Wasserzusatz sofort wieder gefällt. Die amylalkoholische Lösung trennt sich, wenn sie 2% und mehr Berlinerblau enthält, in zwei Schichten, von denen die obere, dunkel gefärbte weit mehr Berlinerblau enthält, als die untere. Voraussichtlich ist die Löslichkeit des Berlinerblaus in einem mit trockenem HCl-Gas gesättigten Alkohol eine noch größere.

Neue Methoden für den Nachweis der Sulfocyansäure; von Ganassini Domenico[2]). Verf. hat zunächst die bekannte Methode von Solera nachgeprüft und durch viele Versuche dessen Annahme bestätigt, daß Sulfocyankalium mit Jodsäure, saures schwefelsaures Kalium, Jodcyan, freies Jod und Wasser gibt nach folgender Gleichung: $5KCNS + 7HJO_3 = 5KHSO_4 + 5JCN + J_2 + H_2O$. Die zu untersuchende Flüssigkeit (z. B. Speichel oder anderes tierisches Sekret) wird, wenn sie sauer ist, mit KOH neutralisiert, bis fast zur Trockne eingedampft und der aus ein bis zwei Tropfen bestehende Rückstand in zehn Tropfen einer konzentrierten wässerigen Jodsäurelösung gegeben. Sofort wird bei Gegenwart von Sulfocyansäure Jod frei. Man läßt absetzen, filtriert in ein Reagensglas und erwärmt bis zum Sieden. Beim Erkalten sind die Wände des Reagensglases mit farblosen, nadelförmigen, sehr feinen Kristallen von Jodcyan bedeckt. Verf. hat nun auch einige neue Methoden zum Nachweis von Sulfocyansäure ausgearbeitet. Fügt man einer sehr geringen Menge Sulfocyankalium eine Spur Kobaltnitrat, das in Alkohol gelöst ist, hinzu, so entsteht sofort eine prächtige blaue Färbung. Eine andere Methode ist folgende: Man fügt dem zu untersuchenden Salze eine Spur Ammonmolybdat hinzu, säuert mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Bei Gegenwart von Sulfocyansäure entsteht eine violette Färbung. Bleibioxyd und Essigsäure gaben in Gegenwart von Sulfocyansäure Bleisulfat und Cyanwasserstoffsäure. Man verfährt dabei folgendermaßen: In einer kleinen Porzellanschale fügt man einer kleinen Menge des zu untersuchenden Stoffes, am besten einem Tropfen seiner konzentrierten wässerigen Lösung, eine Spur Bleibioxyd und hierauf einen Tropfen Essigsäure hinzu. Bei Gegenwart von Sulfocyankalium verwandelt sich das Bleibioxyd sofort in weißes Bleisulfat und die Flüssigkeit riecht nach Blausäure, die man auch dadurch nachweisen kann, daß man das Porzellan-

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27. 696.
2) Bollet. chimico farmaceut. Juli 1903.

schälchen mit einem Uhrglas bedeckt, in dessen Mitte man eine Spur KOH gegeben hat. Man erwärmt vorsichtig auf dem Dampfbade, nimmt dann das Uhrglas ab, fügt eine Spur schwefelsaures Eisenoxydul hinzu, rührt mit einem Glasstab um und setzt Salzsäure hinzu; es bildet sich Berlinerblau. Eine weitere Methode ist folgende: Behandelt man Bleibioxyd in der Kälte mit Weinsäurelösung und filtriert, so erhält man eine Flüssigkeit, welche allmählich einen kristallinischen Niederschlag von Bleitartrat absetzt. Wenn man diese Flüssigkeit KCNS hinzufügt und erhitzt, so bildet sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei und gleichzeitig entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Zum Schluß gibt Verf. noch eine Methode zum mikrochemischen Nachweis der Sulfocyansäure an. Die Methode beruht auf der Eigentümlichkeit der Sulfocyansalze, besonders des Kaliumsalzes, mit Cyanquecksilber eine in Wasser fast unlösliche, gut kristallisierbare Doppelverbindung zu geben. Eine Spur des zu untersuchenden Salzes gibt man auf ein Objektglas und fügt einen Tropfen einer kalten konzentrierten wässerigen Lösung von Cyanquecksilber hinzu. Unter dem Mikroskop sieht man dann bei geringer Vergrößerung bei Gegenwart von sulfocyansaurem Salz allmählich verschiedenartig gestaltete Kristalle sich bilden, Nadeln oder Prismen, die auch zuweilen wie ein X aussehen. Diese Kristalle zeigen bei auffallendem Lichte Regenbogenfärbung.

Eine Trennung von Brom und Rhodan; von F. W. Küster und A. Thiel [1]). Um Rhodan und Brom nebeneinander zu bestimmen, wurden bisher erst die gemischten Silbersalze gewogen, dann das Rhodan titrimetrisch oder gewichtsanalytisch als H_2SO_4 bestimmt. Da diese Methoden entweder zu umständlich oder zu ungenau sind, schlagen Verff. vor, das Brom in dem Gemisch zu bestimmen. Das angegebene Verfahren soll in einer Stunde ausführbar sein und genaue Werte liefern. Das Bromid-Rhodanidgemisch wird mit Chromsäure destillirt, das übergehende Brom und Bromcyan in Kalilauge absorbiert. Das Destillat, in den gereinigten Kolben zurückgebracht, wird mit Schwefelsäure und Permanganat versetzt und das überdestillierende reine Brom in eine mit Jodkaliumlösung beschickte Vorlage geleitet. Das durch das Brom in Freiheit gesetzte Jod wird mit Thiosulfat titriert.

Ammonium rhodanatum. Die Anwendung des Rhodanammon- und Kaliumsalzes beschränkt sich nahezu ausschließlich auf das technische Gebiet. Von seinem Gebrauch in der Medizin scheint man der vielfach angenommenen Giftigkeit wegen Abstand zu nehmen. Demgegenüber ist es nicht ohne Interesse, daß nach Treupel und Wingers Versuchen Dosen von 0,3—0,5 g Rhodannatrium sehr gut vertragen werden und daß es gelingt, durch fortgesetzte Darreichung die Acidität des Harns beträchtlich abzustumpfen [2]).

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 35, Heft 1; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Gehe u. Co., Dresden, Handelsbericht 1903, April.

Zur Fällung des Kupfers als Cuprosulfocyanid stellte G. van Name[1]) fest, daß die Fällung von Cuprorhodanid in Gegenwart freier Salzsäure durch einen geringen Überschuß von Ammonrhodanid unvollständig ist. Die Verluste sind jedoch nicht erheblich, solange die Menge der konzentrierten Säure noch nicht 0,5 % des Gesamtvolumens überschreitet. Eine vollständige Ausfällung auch bei mehr Säure wird bei mehrstündigem Stehen durch einen beträchtlichen Überschuß von Rhodanammonium erzielt.

Zur Bestimmung von Senföl. Die von A. Schlicht[2]) ausgearbeitete Methode zur Senfölbestimmung beruht auf der Oxydation des Senföls in alkalischer Permanganatlösung, Entfernung des überschüssigen Mangans durch Alkohol und Bestimmung der bei der Oxydation entstandenen Schwefelsäure. In den »Vereinbarungen« ist nun zur Entwickelung des Senföls eine Vorschrift angegeben worden, die nach Schlicht schwankende und viel zu geringe Ergebnisse liefert. Auf Grund seiner Erfahrungen hält es Verf. für nötig, daß die Senfölentwickelung entweder in der Weise vorgenommen wird, daß man das zu untersuchende Samenpulver (25 g, bei starker Senfölentwickelung auch weniger) zunächst mit Wasser 4 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert, dann die Masse zum Sieden bringt und sie ungefähr 15 Minuten darin erhält. Nach völligem Abkühlen setze man Myrosinlösung zu und lasse diese, ohne zu erwärmen, 16 Stunden einwirken. Oder man digeriere den gepulverten Samen mit 300 ccm Wasser, in dem 0,5 g Weinsäure gelöst sind, 16 Stunden bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen wird der Entwickelungskolben von vornherein mit den alkalische Permanganatlösung enthaltenen Vorlagen verbunden. Nach dem Digerieren wird in beiden Fällen unter Vermeidung jeglicher Kühlung möglichst viel aus dem Entwickelungskolben abdestilliert. Die Bestimmung der bei der Oxydation des Senföls entstandenen Schwefelsäure erfolgt nach den Vereinbarungen.

i. Harnsäure und Derivate derselben.

Eine sehr empfindliche Reaktion auf Coffeïn ist folgende. Eine Lösung von Kaliumferricyanid in Salpetersäure wird mit der zu prüfenden Flüssigkeit gekocht und mit ein wenig Wasser verdünnt. Beim Vorhandensein von Koffeïn oder auch von Harnsäure bildet sich ein blauer Niederschlag von Berliner Blau[3]).

Die Bestimmung des Coffeïns im Coffeïno-Natrium salicylicum durch mehrmaliges »Auskochen« mit Chloroform und Wägung des Verdunstungsrückstandes, wie dies vom D. A.-B. IV vorgeschrieben wird, erklärt J. W. de Wall[4]) direkt für etwas stümperhaft und geeignet, zum oberflächlichen Arbeiten anzuleiten, zumal das Arzneibuch von vornherein eine Differenz von etwa 3 % zuläßt (das offizinelle Präparat enthält bekanntlich nicht 40 %, sondern etwa 43 %

1) Ztschr. anorg. Chem. 1902, 30. 122. 2) Ztschr. öffentl. Chem. 1903, 37. 3) Journal de Pharmacie d'Anvers 1902, 472. 4) Pharm. Weekbl. 1902, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1903.

Coffeïn). Außerdem leidet das Verfahren daran, daß in das Chloroform nicht nur reines Coffeïn übergeht, sondern auch Natriumsalicylat bezw. Salicylsäure in zwar geringer, bei der endgültigen Berechnung aber doch zu berücksichtigender Menge. Verfasser empfiehlt deshalb nach Versuchen mit verschiedenen Verfahren die Prüfungsmethode der Pharm. Helvetica. Danach wird 1 g des Salzes in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 2 ccm Natronlauge alkalisch gemacht und die Mischung zweimal mit je 15 ccm Chloroform 5 Minuten lang (bei gewöhnlicher Temperatur!) ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird dann abgetrennt u. s. w.

Herstellung von Coffeïnäthylendiamin. Wie E. Fischer gezeigt hat, ist im Chlorcoffeïn das Chloratom leicht ersetzbar durch die Amidogruppe. Außer dem Amidocoffeïn ist noch eine Reihe substituierter Aminocoffeïne dargestellt worden. Dagegen ist die Einwirkung von Aethylendiamin auf Chlorcoffeïn noch nicht untersucht worden. Je nachdem eine oder beide Aminogruppen des Äthylendiamins angegriffen werden, entstehen hierbei Coffeïnäthylendiamin oder Dicoffeïnäthylendiamin. Es hat sich nun gezeigt, daß das Coffeïnäthylendiamin, welches eine noch unveränderte Aminogruppe enthält, ebenso wie seine Salze und Acetylderivate therapeutisch wertvolle Substanzen darstellen, da sie bei relativer Ungiftigkeit stark diuretische Wirkungen zeigen. Gegenüber dem Aminocoffeïn und den früher beschriebenen substituierten Aminocoffeïnen ist die neue Substanz durch große Wasserlöslichkeit ausgezeichnet. Die Herstellung der neuen Produkte geschieht in der Weise, daß man Chlor- oder Bromcoffeïn mit überschüssigem Äthylendiamin in wässeriger oder alkoholischer Lösung kocht und daraus in üblicher Weise die Base abscheidet. Beispielsweise werden gleiche Teile Chlorcoffeïn und Äthylendiamin in 10 %iger wässeriger Lösung 1/2 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei das Halogencoffeïn in Lösung geht. Von sich abscheidenden geringen Mengen des schwerlöslichen Dicoffeïnäthylendiamins wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt das Coffeïnäthylendiamin in Form von Kristallen, die aus Alkohol umkristallisiert werden. D. R.-P. 142896. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.[1]).

Darstellung von Chlortheophyllin und Theophyllin. Zur Darstellung von Paraxanthin (1,7-Dimethylxanthin) geht man von einem 1,7-Dimethyl-3-chlormethyl-8-chlorxanthin aus, welches dadurch entsteht, daß man (8)-Chlorcoffeïn bei ungefähr 150° der chlorierenden Einwirkung eines Gemisches von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid unterwirft. Es wurde nun gefunden, daß man die Chlorierung des Chlorcoffeïns in andere Wege leiten kann, wenn man eine Lösung von Chlor in einem geeigneten Medium, wie Nitrobenzol, Phosphoroxychlorid u. s. w. bei einer Temperatur

1) Apoth.-Ztg. 1903, 499.

von 50° oder darüber auf das Chlorcoffeïn einwirken läßt. In diesem Falle wird nicht ein Wasserstoffatom der am Stickstoff (3) sitzenden Methylgruppe durch Chlor ersetzt, sondern vielmehr ein Wasserstoffatom der (7)-Methylgruppe, so daß man ein (7',8)-Dichlorcoffeïn von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot N \cdot CO \\ OC \quad C \cdot N < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CCl \end{matrix} \\ CH_3 \cdot N \cdot C \cdot N \end{array}$$

erhält. In dem 7',8-Dichlorcoffeïn ist die Chlormethylengruppe leicht abspaltbar. Erwärmt man den Körper mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, so wird er unter Bildung von Formaldehyd und Salzsäure hydrolysiert, und es entsteht ein 1,3-Dimethyl-8-chlorxanthin (Chlortheophyllin), welches sich durch Reduktion leicht in das therapeutisch wertvolle Theophyllin überführen läßt. D. R.-P. 145880. F. Boehringer & Söhne [1]), Waldhof bei Mannheim.

Darstellung von Theophyllin bezw. dessen Alkalisalzen. Nach W. Traube kann man Theophyllin erhalten, wenn man das Monoformylderivat des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3.N.CO \\ \quad\; CO\,C.NH.COH \\ CH_3.N.C.NH_2 \end{array}$$

auf hohe Temperaturen (260°) erhitzt. Es wurde nun gefunden, daß sich die genannte Formylverbindung auch dadurch in Theophyllin überführen läßt, daß man sie in der Wärme mit Alkalien behandelt. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß das durch die Einwirkung des Alkalis auf die Formylverbindung zunächst gebildete Alkalisalz unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in das entsprechende Alkalisalz des Theophyllins übergeht gemäß folgender Gleichung: $C_7H_9O_3N_4Na = H_2O + C_7H_7O_2N_4Na$. D. R.-P. Nr. 138444 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld [2]).

Alkalicoffeïnmethylendisalicylat. Das Alkalicoffeïnmethylendisalicylat bildet sich durch Erhitzen einer wässerigen Lösung eines Alkalisalzes der Methylendisalicylsäure mit Coffeïn und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Das Reaktionsprodukt bildet Krusten von winzig kleiner Kristallstruktur, ist von weißer Farbe, etwas zerfließlich, rasch und vollkommen löslich selbst in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Das Präparat besitzt die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ $(2R')C_8H_{10}N_4O_2$. Amer. Pat. 721923. S. L. Summers, Philadelphia, Pa. [3]).

1) Apoth.-Ztg. 1903, 766. 2) Pharm. Ztg. 1903, 121.
3) Chem.-Ztg. 1903, 373.

Herstellung von Säurederivaten des Amidocoffeïns. Während Dimethylxanthin (Theobromin) als Diuretikum weite Verwendung findet, kommt dem Trimethylxanthin, dem Coffeïn, in dieser Beziehung nur untergeordnete Bedeutung zu. Es hat sich nun herausgestellt, daß die acidylierten Derivate des Amidocoffeïns ebenso wie Theobromin eine starke Diurese hervorrufen, und zwar ohne die Nebenwirkungen, die das Coffeïn zeigt. Die Zubereitung dieser acidylierten Amidocoffeïne geschieht in der Weise, daß Amidocoffeïn mit aliphatischen Säureanhydriden oder deren Ersatzmitteln erhitzt wird. Beispielsweise wird Amidocoffeïn mit der fünffachen Menge Eisessig unter Zusatz von 1 bis 2 Mol. Essigsäureanhydrid gekocht. Gießt man das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich das Monoacetylamidocoffeïn aus, das aus Spiritus oder Wasser umkristallisiert wird; Schmp. 270°. Es ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, kalten verdünnten Alkalien, Harnstofflösungen etc. D. R.-P. 139960. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.[1]).

Unlöslich gewordenes Diuretin bringt man wieder in die lösliche Form, indem man einer konzentrierten wässerigen Lösung desselben vorsichtig soviel Natronlauge zugibt, bis dieselbe nach dem Erkalten klar bleibt. Dann wird ebenso vorsichtig eingedampft[2]).

Zum mikrochemischen Nachweise von Alloxan, Alloxantin und von Lävulinsäure gibt Behrens[3]) folgende Anweisung. Aus der Mischung der beiden ersten Körper kann das Alloxan durch kaltes Wasser extrahiert werden; es bildet große prismatische Kristalle des triklinen Systems, während Alloxantin viel kleinere rhomboidische und rechtwinkelige Täfelchen von 200—300 μ Größe bildet, die stark polarisieren und das polarisierte Licht, erstere in der Richtung einer Kombe, letztere unter einem Winkel von 15—25°, auslöschen. Durch Phenylhydrazin wird Alloxan zu Alloxantin reduziert und es entstehen allmählich gelbliche Linsen und Sphäroide des Phenylhydrazons von Alloxantin. Mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat erhält man farblose, stark polarisierende, rechtwinklige Stäbchen von 150 μ Größe. Ohne Zusatz von Acetat sind die Kristalle nicht gut ausgebildet. Durch die Murexidreaktion kann nur Alloxantin nachgewiesen werden. Baryumhydroxyd liefert mit Alloxantin einen blauvioletten, pulverigen Niederschlag, der sich bei Siedehitze entfärbt und zu Stäbchen und Sternchen der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure umwandelt. Alloxan gibt mit Baryumhydroxyd farblose Körnchen. Mit Thallonitrat und geringem Überschuße von Natriumhydroxyd, am besten in der Wärme, entsteht bei Alloxantin ein pulveriger Niederschlag, der sich sofort in orangegelbe Nadeln von 400 μ Länge umwandelt, die auch in heißem Wasser fast unlöslich sind. Bei Alloxan entsteht ein nicht kristallinischer

1) Apoth.-Ztg. 1903, 242. 2) Pharm. Ztg. 1903, 89.
3) Chem.-Ztg. 1902, 1152.

gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten unverändert wieder abscheidet. Die Lävulinsäure gibt mit Phenylhydrazinacetat eine weiße Trübung, in der sich in kurzer Zeit rhomboidische und symmetrische sechsseitige Tafeln mit spitzem Winkel von 60° und bis 500 μ Länge, außerdem oft gekrümmte und zu Rankenwerk verwachsene Stäbchen bilden. Die Polarisationsfarben sind sehr lebhaft, die Auslöschung gerade, doch sind die Kristalle nach dem Umrisse und ihrem Verhalten beim Neigen als monoklin zu betrachten. Das Charakteristische ist die Tafelform der Kristalle. Das Semikarbazon kristallisiert träge in Gestalt schiefwinkliger Stäbchen von 600 μ Größe und mit einem spitzen Winkel von 77°. Die Lösungen desselben bleiben aber lange übersättigt.

k. Kohlensäurederivate.

Das Vorkommen von *Harnstoff im Pflanzenreiche* konnten M. Bamberger und A. Landsiedl[1]) gelegentlich der Untersuchung des mit Sporenstaub erfüllten Kapillitiums eines aus dem Pitztale in Tirol stammenden reifen Exemplars von Lycoperdon Bovista feststellen. Der Harnstoff wurde aus dem alkoholischen Extrakte in nicht unbeträchtlicher Menge in vollkommen farblosen Kristallen erhalten und als solcher charakterisiert. Eine größere Zahl Boviste, die zur Untersuchung herangezogen wurden, zeigten alle einen Gehalt an Harnstoff. Ebenso wurde letzterer in mehreren reifen Exemplaren von Lycoperdon gemmatum aufgefunden.

Ad. Jolles hat in verschiedenen Mitteilungen Angabe gemacht über die *Bildung von Harnstoff bei der Oxydation physiologischer, stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung.* W. Falta[2]) hat diese Versuche wiederholt mit 3 Substanzen. Es führte aber weder die nach Jolles ausgeführte Oxydation der Hippursäure, noch die des Asparagins zu Harnstoff. Die von Jolles als oxalsauren Harnstoff bezeichneten Substanzen enthielten überhaupt keinen Harnstoff. Etwas anders liegen natürlich die Verhältnisse bei der Oxydation der Harnsäure nach Jolles, da in dieser Harnstoff präformiert enthalten ist und nicht erst durch die Oxydation zu entstehen braucht. Aber auch hier verläuft die Reaktion keineswegs unter quantitativer Überführung des Stickstoffes in Harnstoff, wie Jolles angibt.

Quantitative Überführbarkeit der Harnsäure in Harnstoff; von E. Richter[3]). Jolles zeigte vor kurzem, daß bei Einhaltung bestimmter Bedingungen die Zerlegung der Harnsäure in schwach saurer Lösung durch Permanganat nur bis zum Harnstoff erfolgt. Daß das quantitativ geschähe, wurde von anderer Seite in Frage gestellt. Aus den einschlägigen Versuchen Richters sind folgende Ergebnisse zu verzeichnen: 1. Aus einem Gemisch von Harnstoff

1) Monatsschr. f. Chem. 1903, 24, 218. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2674. 3) Journ. f. prakt. Chem. 1903, 24, 87.

und Ammoniumsulfat läßt sich in der von Jolles beschriebenen Weise durch absoluten Alkohol der Harnstoff quantitativ isolieren. Das Verfahren ist sehr zeitraubend und erfordert ein peinlich exaktes Arbeiten. 2. Durch Behandeln geringer Mengen von Harnsäure in schwach saurer Lösung mit Permanganat nach dem von Jolles beschriebenen Verfahren läßt sich der Stickstoff der Harnsäure quantitativ in Harnstoff überführen. Der Verlauf der Oxydation ist als beendet zu betrachten, wenn der durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Braunsteinniederschlag nach etwa $^1/_2$stündigem schwachen Kochen der Lösung nicht mehr verschwindet.

Über Methoden zur Bestimmung des Harnstoffes; von A. Hoffmann[1]). Verf. berichtet über seine Erfahrungen, die er bei der Ausführung der quantitativen Bestimmung des Harnstoffes nach den älteren Methoden gemacht hat. Reiner Harnstoff kann nach Kjeldahl genau bestimmt werden, bei rohem oder nicht ganz reinem Harnstoff ist die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl nicht anwendbar. Das Verfahren, den Harnstoff durch unterchlorigsaure Salze zu zersetzen und die dabei auftretende Kohlensäuremenge festzustellen, liefert auch keine einwandsfreien Ergebnisse. Eine der ältesten Bestimmungsarten des Harnstoffes ist die von Liebig angewandte Titration mit Quecksilbernitratlösung, die auf der Eigenschaft des Harnstoffes, mit Quecksilbersalzen Doppelverbindungen zu bilden, beruht. Ein Hauptnachteil dieser Methode ist die undeutliche Erkennung der Endreaktionen. In Fabriklaboratorien wird häufig der Gehalt an reinem Harnstoff im Rohprodukt in der Weise ermittelt, daß eine größere Menge des letzteren mit absolutem Alkohol ausgezogen und der getrocknete Rückstand gewogen wird, letzterer gibt den Gehalt an reinem Harnstoff an. Das Verfahren wird natürlich nur für technische Zwecke verwendet, Vergleichsanalysen ergaben ein um 5 und mehr Prozente zu hohes Resultat. Bessere Ergebnisse erhält man für technische Bestimmungen — Genauigkeit 0,5—1 % — durch Überführung des Harnstoffes in das Nitrat. Etwa 10 g Harnstoff werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß von starker Salpetersäure (50—60 g, spez. Gew. 1,4) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen unter Eiskühlung wird der Niederschlag auf einem Trichter gesammelt und mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe möglichst vollständig von der Salpetersäure getrennt. Hierauf wird das Harnstoffnitrat im Luftbade bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und gewogen. Der Berechnung wird die Formel $CO(NH_2)_2 + HNO_3 = CO(NH_2)_2HNO_3$ zu Grunde gelegt. Sehr lästig ist hierbei die Verwendung hochkonzentrierter Salpetersäure, da besonders beim Trocknen die Dämpfe das Metall des Trockenschrankes beschädigen. Ein Auswaschen des salpetersauren Harnstoffes ist nicht möglich, da er in Wasser, Alkohol u. s. w. etwas löslich ist. Ein weiterer Übelstand ist die — wenn auch sehr

1) Pharm. Zentralh. 1903, 733.

geringe — Zersetzbarkeit des Harnstoffnitrates bei Anwesenheit freier Salpetersäure auch schon unter 80°. Es wird daher zweckmäßig mit größeren Mengen gearbeitet. Alle anderen Harnstoffbestimmungen sind für die Technik zu umständlich.

Verfahren zur Bestimmung von Guanidin. Die von Franz Emich zum qualitativen Nachweis des Guanidins angegebene Reaktion, welche auf der Fällbarkeit desselben durch Pikrinsäure beruht, wobei nach der Gleichung $CH_5N_3 + OHC_6H_2(NO_2)_3 = CH_5N_3 \cdot OHC_6H_2(NO_2)_3$ pikrinsaures Guanidin entsteht, läßt sich nach Versuchen von A. Vozárik [1]) auch zur quantitativen Bestimmung des Guanidins benutzen, nur muß beim Ausfällen und Waschen seinen Löslichkeitsverhältnissen Rechnung getragen werden. Die Fällung darf nicht in (pikrin-) saurer Lösung, sondern muß in alkalischer vorgenommen werden, auch müssen bei den Arbeitslösungen bestimmte Konzentrationen innegehalten werden und das Auswaschen des Guanidinniederschlages darf nicht mit reinem Wasser geschehen. Verf. benutzt als Waschflüssigkeit die auch zum Fällen dienende Lösung. Hierdurch wird allerdings am Gewicht des Filters wie auch des Niederschlages eine Korrektion nötig, welche jedoch die Brauchbarkeit der Resultate nicht beeinträchtigt. Das Guanidinpikrat löst sich reichlich in heißem destilliertem Wasser, während bei Zimmertemperatur (18—20° C.) ein Teil Guanidinpikrat von 1280 Teilen dest. Wassers gelöst wird. Bedeutend geringer ist seine Löslichkeit in Lösungen von Ammonpikrat. Verf. benutzt daher als Fällungs- und Waschflüssigkeit eine mit Guanidinpikrat gesättigte und mit Ammoniak alkalisch gemachte Ammonpikratlösung, welche durch Auflösen von 8 g Ammonpikrat, 0,075 g Guanidinpikrat und 5 ccm Ammoniak von 0,91 spez. Gew. in 1 Liter destillierten Wassers bereitet wird. Verf. untersuchte Lösungen mit 0,4 %, 0,8 % und 1 % Guanidinsalz und fand bei ersteren die Resultate rund 2 % zu niedrig, während sich bei den beiden letzteren gleich gute Resultate ergaben. Die Guanidinlösung wird ebenfalls ammoniakalisch gemacht und, wenn sie dabei trübe geworden (Bleigehalt), filtriert. Bei der Bestimmung wird folgendermaßen verfahren: 8 g des Guanidinsalzes werden in ammoniakalisch gemachtem destillierten Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter gebracht. Nach zwei bis dreistündigem Stehen und Entfernen von etwa ausgeschiedenem Blei werden 25 ccm der Lösung mit 100 ccm der Ammoniumpikratlösung durch tropfenweisen Zusatz ausgefällt. Nach sechs bis zwölf Stunden bringt man den Niederschlag in einen Gooch-Tiegel, wäscht mit reiner Fällungsflüssigkeit wie üblich aus, saugt die Flüssigkeit so weit als möglich ab, trocknet bei 110° C. und wägt. Da zum Auswaschen des Niederschlages kein reines Wasser, sondern die Ammonpikratlösung verwendet wird, so nehmen sowohl der Niederschlag als auch das Filter etwas Ammonpikrat aus der Waschflüssigkeit auf, dessen Gewicht an dem Bruttogewicht des

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 670.

Niederschlages korrigiert werden muß. Durch besondere Versuche stellte Verf. die Menge des aufgenommenen Ammonpikrats im Niederschlag zu 1 % vom Gewichte des Niederschlages, in der Asbestfüllung des Gooch-Tiegels zu 2,4—2,6 % vom Gewichte der Asbestfüllung fest. Zum Schluß führt Verf. eine Anzahl Beleganalysen an, welche sämtlich für die Brauchbarkeit der Methode sprechen.

Über eine neue Klasse von Schlafmitteln. Emil Fischer und v. Mering[1]) haben eine Reihe von Stoffen, die ein mit mehreren C_2H_5-Gruppen beladenes und tertiär oder quaternär gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, auf ihre hypnotische Wirkung geprüft. Darunter befanden sich drei Verbindungen, die infolge ihrer schlafmachenden Wirkung ein Interesse beanspruchen: der *Diäthylacetylharnstoff*, der *Diäthylmalonylharnstoff* und der *Dipropylmalonylharnstoff*. Von diesen wirkt der Diäthylacetylharnstoff so stark hypnotisch wie Sulfonal, während der Dipropylmalonylharnstoff etwa viermal so energisch wirkt. Zwischen beiden steht der Intensität der Wirkung nach der Diäthylmalonylharnstoff. Letzterer ist auch wegen seiner sonstigen Eigenschaften für die praktische Anwendung am geeignetsten. Der Diäthylmalonylharnstoff, *Veronal* genannt, bildet farblose, bei 191° schmelzende Kristalle, ist löslich in 145 Teilen Wasser von 20° und in 12 Teilen siedendem Wasser.

Jodometrische Bestimmung des Kupfers als Cuproxanthogenat. E. Rupp und L. Krauss[2]) bestimmen das Kupfer in der Weise, daß dasselbe durch Kaliumxanthogenat vollständig ausgefällt und der Überschuß des Fällungsmittels jodometrisch bestimmt wird. 2 Moleküle Xanthogenat beanspruchen 1 Molekül Jod. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß die Titerbeständigkeit der Xanthogenatlösung sehr gering ist.

l. Kohlehydrate.

E Fischer und Armstrong[3]) berichten über die Darstellung der *Osone aus den Osazonen der Zucker*. Die Phenylosazone der Zuckerarten werden durch kalte konzentrierte Salzsäure in Phenylhydrazin und Osone gespalten. Bei den Derivaten der Disaccharide genügt, wie die Verff. gefunden haben, kurzes Kochen der wässerigen Lösung mit Benzaldehyd, um eine gänzliche Abspaltung des Phenylhydrazins zu bewirken. Dies Verfahren ist auch anwendbar bei den in heißem Wasser löslichen Osazonen der Arabinose und Xylose. Es läßt sich überhaupt annehmen, daß die Löslichkeit in heißem Wasser die wesentlichste Bedingung für die Anwendung dieser Methode ist. Die Verff. prüften ferner das Verhalten einiger Osone der Disaccharide gegen Enzyme. Dasselbe entspricht demjenigen der Disaccharide selbst, so z. B. wird Maltoson durch

1) Ther. Monatsh. 17, 208; d. Pharm. Centralh. 1903, 360.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 4.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35. 3141 u. 3144.

Hefenmaltase in Traubenzucker und Glykoson gespalten. Ferner berichteten Verff. über die *Synthese einiger neuer Disaccharide.* Es gelang ihnen, drei Zucker vom Typus der Maltose zu gewinnen. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf die Natriumverbindung der Galaktose oder durch Kombination der Acetochlorgalaktose mit Glykose und Galaktose. Die Verff. sind der Ansicht, daß diese Produkte eine ähnliche Struktur wie die Glykoside haben, und daß die glykosidartige Gruppe durch die Aldehydgruppe des Chlorkörpers gebildet wird, so bezeichnen sie die drei Disaccharide als *Glykosidogalaktose, Galaktosidoglykose* und *Galaktosidogalaktose.*

Zum Nachweise kleiner Mengen von Maltose neben Glykose gab Grimbert[1]) folgendes Verfahren an: Die beide Zuckerarten enthaltende Lösung wird auf je 20 ccm mit 1 ccm Phenylhydrazin (oder der entsprechenden Menge etwa 1,5 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 1 g Natriumacetat) und 1 ccm Eisessig versetzt, eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und dann abkühlen gelassen. Das gebildete Osazon wird erst mit kaltem Wasser, dann nach dem Trocknen mit Benzol gewaschen, bis dieses farblos abläuft und schließlich bei 100° C. getrocknet. Das gereinigte Osazon wird nun entweder in einem Glasmörser mit möglichst wenig Aceton, dem das gleiche Volumen Wasser zugesetzt ist, verrieben, und nach dem Filtrieren wird das Filtrat der Kristallisation überlassen, wobei das Maltosazon auskristallisiert. Hat man zuviel Aceton angewendet, so muß man die Flüssigkeit offen stehen lassen, bis der Acetongeruch verschwunden ist und den trüben Rückstand gelinde erwärmen bis zur Klärung und dann langsam erkalten lassen. Oder man kann das gereinigte Osazon auf dem siedenden Wasserbade 5 Minuten erhitzen und rasch filtrieren, wobei sich dann das Maltosazon beim Abkühlen im Filtrate abscheidet.

Bestimmung von kleinsten Mengen von Zucker. Zur Bestimmung der geringsten Spuren von Zucker soll man nach Ventre-Pascha[2]) in folgender Weise verfahren: 10 ccm der filtrierten Zuckerlösung versetzt man mit 12 Tropfen reiner Schwefelsäure, 5 Tropfen einer alkoholischen Nitrobenzollösung (1:2) und 20 Tropfen einer gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat; man erhitzt dann die Mischung und erhält dieselbe 3 Minuten lang im Sieden. Es entsteht eine Blaufärbung, welche um so intensiver ist, je größer der Zuckergehalt der Lösung ist. Durch Vergleich der Farbenintensität mit derjenigen, welche man in einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalte auf demselben Wege erhalten hat, läßt sich die Menge des Zuckers in der untersuchten Zuckerlösung feststellen. Die besten Resultate werden in Lösungen von 1:10000 erhalten. Eine Lösung 1:1000 ist zu dunkel gefärbt, hingegen kann eine Lösung 1:1000000 noch hinreichend genau bestimmt werden.

Eine Verschärfung der Seliwanoffschen Reaktion hat Rosin[3])

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 112. 2) Rev. med. Pharm. 97, 676.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 217.

gefunden. Man kocht zunächst die auf Laevulose zu prüfende Flüssigkeit mit gleicher Menge Salzsäure und einigen Körnchen Resorcin. Nach Eintritt der charakteristischen Rotfärbung setzt man zu der erkalteten Flüssigkeit soviel Natriumkarbonat hinzu, bis kein Aufbrausen mehr eintritt. Die heller aber trübe gewordene Flüssigkeit wird mit Amylalkohol kräftig ausgeschüttelt, der einen roten Farbstoff mit einem Stich ins Gelbliche und schwacher grüner Fluorescenz aufnimmt, der durch einige Tropfen absoluten Alkohol rein rosa wird. Diese Farbstofflösung gibt auch bei beträchtlicher Verdünnung ein charakteristisches Spektrum, das in dünnen Lösungen in einem Streifen zwischen den Linien E und b besteht, zu dem in konzentrierteren Lösungen noch ein zweiter im Blau bei der Linie F hinzu tritt. Ganz konzentrierte Lösungen absorbieren das Spektrum von Grün an. Zusatz von Alkohol bewirkt ein stärkeres Hervortreten des Streifens im Grün. Schüttelt man aber die amylalkoholische Lösung des Farbstoffs mit Wasser so lange aus, bis kein Alkali mehr darin vorhanden ist, wobei die Färbung in Gelbrot umschlägt, und setzt dann etwas Alkohol hinzu, so tritt kein Streifen mehr im Spektrum auf.

Eine Verbindung von Dextrose mit Aluminiumhydroxyd wird nach A. C. Chapman[1]) erhalten, wenn man zu einer Lösung von 8 g reinem wasserfreien Aluminiumchlorid in etwa 1500 ccm 90 %igem Alkohol solange gepulverte Dextrose zufügt, bis sie nicht mehr gelöst wird, und die Mischung einige Zeit an einen warmen Ort stellt. Der in der filtrierten Flüssigkeit durch wenig überschüssiges Ammoniak sofort erzeugte weiße gallertige Niederschlag wird gesammelt, mit 90 %igem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die letzte Spur Chlor, wahrscheinlich ein basisches Chlorid, konnte durch Auswaschen nicht entfernt werden, bei sorgfältiger Behandlung beträgt der Chlorgehalt nicht mehr als 0,2—0,5 %. Die Resultate der Analyse entsprechen jedoch nicht einer einfachen Formel. Der weiße, flockige Niederschlag scheint vielmehr eine Verbindung von 3 Mol. Dextrose mit 5 Mol. Aluminiumhydroxyd zu sein ($3\,C_6H_{12}O_6$, $5\,Al_2\,[OH]_6$); beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gehen ungefähr 4 Mol. Wasser weg. Die Aluminiumverbindung ist weiß, amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in verdünnten Säuren. Sie wird durch Kochen mit Wasser in Aluminiumoxyd und Dextrose zersetzt. Einige Zeit bei 100° getrocknet, verliert die Substanz 12 % ihres Gewichts und nimmt eine hellgelbe Farbe an, ohne aber merkbar verkohlt zu werden. Stärker erhitzt verbrennt sie leicht zu Metalloxyd und Kohle und schließlich zu Aluminiumoxyd.

Zum Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker empfiehlt C. E. Carlson[2]) die von Conrady[3]) angegebene Reaktion mit Resorcin und Salzsäure in folgender Ausführung: 0,5 g Milchzucker,

1) Proc. of the Chem. Soc. Vol. 19, 263. 74; d. Pharm. Ztg. 1903, 323.
2) Pharm. Centralh. 1903, 133. 3) Dies. Bericht 1896, 706.

0,5 ccm Salzsäure (25 %), 0,05 Resorcin und 5 ccm Wasser werden in einem Reagensrohre zum Sieden erhitzt. Das Reagensrohr wird zweckmäßig mit einem Korke verschlossen, in welchem ein Stück Capillarrohr befestigt ist. Bei dieser Einrichtung kann das Sieden länger als 5 Minuten fortgesetzt werden, ohne daß Rotfärbung eintritt. Bei weniger als 1 % Rohrzucker im Milchzucker tritt binnen 4 Minuten Rotfärbung ein.

Über kristallisierte i-Mannose; von C. Neuberg und P. Meyer[1]). Es wurde die kristallisierte i-Mannose nach den Angaben von Ruff und Ollendorf aus dem Phenylhydrazon hergestellt. Die Ausbeute betrug nur 21 % des Ausgangsmaterials. Die wässerige Lösung ist optisch völlig inaktiv. Nach den Untersuchungen erscheint die i-Mannose wahrscheinlich kein Racemkörper, sondern ein Gemisch der beiden Isomeren zu sein.

Über die Gentiobiose; Darstellung und Eigenschaften der kristallisierten Gentiobiose; von Em. Bourquelot und H. Hérissey[2]). Es gelingt, die Gentiobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in kristallinische Form zu bringen, wenn man 10 g Gentianose durch 30 Minuten langes Erhitzen mit 100 ccm 2 ‰iger H_2SO_4 auf dem Wasserbade hydrolysiert, die erkaltete Flüssigkeit mit $CaCO_3$ neutralisiert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne dampft, den Rückstand zur Entfernung der Lävulose mit 50 ccm absoluten Alkohols und darauf zweimal mit der gleichen Menge 95 %igen Alkohols auskocht und schließlich aus Methyl- oder Äthylalkohol umkristallisiert. — Die Gentiobiose kristallisiert aus Methylalkohol in Form kleiner, weißer, sehr hygroskopischer, linsenförmiger, bitter schmeckender Körner, die 2 Mol. Methylalkohol enthalten. Über H_2SO_4 getrocknet, schmelzen diese Körner bei 85,5—86° (korr.). Zwischen 100 und 115° verlieren sie ihren Kristallalkohol, bei höherer Temperatur blähen sie sich auf, werden darauf wieder fest und schmelzen sodann zwischen 189 und 195° von neuem. Diese Form der Gentiobiose zeigt Multirotation und zwar ist die Ablenkung im Augenblick der Lösung am größten; $\alpha[D]$ bei 22° in 4 %iger wässeriger Lösung = + 8,33°, bezw. + 9,8° nach Abzug des Kristallalkohols (3,3984 g gelöst in 100 ccm Wasser). — Aus Äthylalkohol kristallisiert die Gentiobiose ohne Kristallalkohol oder Wasser, sie schmilzt, bei 115° getrocknet, zwischen 190 und 195° und zeigt ebenfalls Multirotation, jedoch ist hier die Ablenkung im Augenblick der Lösung am kleinsten; $\alpha[D]$ bei 22° in 3,1186 %iger, wässeriger Lösung = + 9,61°.

Über den bakteriologischen Ursprung verschiedener Gummiarten berichtete R. Greig Smith[3]) im Anschluß an seine schon früher ausgesprochene Vermutung, daß ein Teil der Gummiarten, die wir als Sekretionen des pflanzlichen Organismus zu betrachten gewöhnt sind, bakteriologischen Ursprungs seien. Er stellte sich eine Nährflüssigkeit aus Kartoffelsaft mit etwas Tannin und Zucker dar, impfte dieselbe mit dem von ihm gezüchteten spezifischen Bazillus

---

1) Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 37, 545. 2) Compt. rend. 135, 290.
3) Centralbl. f. Bakt. 1903, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1903, 287.

und beobachtete, daß sich sehr bald schleimige Absonderungen bildeten, deren Lösung alle Eigenschaften einer Gummi arabicum-Lösung besaß. Das Bakterium mißt 0,6 $\mu \times 0,4 \mu$, wird nach Gram nicht gefärbt, bildet keine Sporen und hat einen endständigen oder mehrere seitliche Flagella. Gelatine wird durch ihn verflüssigt.

Haltbare Stärkelösung; von Willy Wobbe[1]). Zur Anfertigung einer fast unbegrenzt haltbaren und für alle Zwecke verwendbaren Stärkelösung verfährt man nach Verf. folgendermaßen: 5 Teile Maranthastärke werden in einer Porzellanschale unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit 300 Teilen destilliertem Wasser bis zur völligen oder fast vollständigen Lösung gekocht, in einem Meßgefäße auf 1000 ccm aufgefüllt und nach dem Absetzen im Kühlen vom Bodensatze abgehebert. Darauf wird die Lösung durch Talk filtriert, mit 20 % Natriumchlorid versetzt und nach erfolgter Lösung dieses auf Flaschen gefüllt. Nach P. Soltsien[2]) kann man zur Darstellung haltbarer Stärkelösung die Stärke direkt mit einer konz. Kochsalzlösung unter Rückflußkühlung kochen.

Darstellung von löslicher Stärke. Die Darstellung löslicher Stärke geschieht durch Behandeln von trockener gepulverter Stärke mit einer organischen Monokarbonsäure, z. B. mit Eisessig, Ameisensäure oder Milchsäure, und Erhitzen des Gemisches in einem doppelwandigen Gefäße. Wenn eine wässerige Lösung der Säure benutzt wird, wendet man ein Entwässerungsmittel, z. B. Alkohol, an. Die in der Stärke zurückgelassene Säure wird mit einem Alkali, z. B. mit Borax oder Natriumkarbonat, neutralisiert. Nach der Behandlung wird die Stärke mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Engl. Pat. 9868 vom 29. April 1902. C. F. Cross, London, und J. Traqair, Paisley, Renfrewshire[3]).

Über die Verzuckerung von Stärke durch Diastase; von H. Hirai[4]). Die vom Verf. bei seinen Untersuchungen verwendete Diastase war nach dem Verfahren von Lintner gewonnen. Er gelangte zu folgenden Ergebnissen: Stärkekleister wird durch Diastase verflüssigt, die Stärke wird in Dextrin umgewandelt, der größte Teil von diesem wird direkt verzuckert; es ist jedoch nicht möglich, den nicht verzuckerten Teil innerhalb eines bestimmten Zeitraumes in Zucker überzuführen. Hieraus folgt, daß bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke Dextrose und Dextrin gebildet werden, daß aber der durch Diastase bewirkte Prozeß ein anderer ist als derjenige, welcher durch die Einwirkung von Säuren auf Stärke hervorgerufen wird.

Haltbave Halogenstärkeverbindungen. Man läßt auf Stärkekleister gleichzeitig oder nacheinander Halogene und Tannin einwirken und dekantiert, zentrifugiert und trocknet den erhaltenen Niederschlag. Beispielsweise bereitet man wie üblich dünnen Stärke-

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 175.
2) Pharm. Ztg. 1903, 404. 3) Chem.-Ztg. 1903, 862.
4) Journ. de Pharm. Society of Japan 1903, 894.

kleister, indem man 50 g aufgeschlämmte Stärke in 5 l kochendes Wasser einträgt, koliert, abkühlt und nötigenfalls noch weiter verdünnt. Unter Umrühren fügt man 8—10 % der Stärke an Halogen hinzu, also z. B. 5,0 g Jod in Jodkalium oder Brom in Bromkalium oder in wenig Alkohol gelöst. Schließlich bringt man ebensoviel Tannin, wie man Stärke genommen hat, in Lösung und gibt letztere in den Halogenstärkekleister, der sich dann sofort als Niederschlag zu Boden setzt. Man dekantiert, wäscht den Niederschlag einmal mit Wasser und zentrifugiert. Der Rückstand wird im Vakuum bei etwa 60° getrocknet. Die so erhaltenen Körper sind in Wasser unlöslich und sehr haltbar. Sie enthalten das Halogen in einer leicht abspaltbaren und im Organismus zur Wirkung kommenden Form und sollen als Heilmittel Verwendung finden. Statt Tannin können auch Gerbsäuren benutzt werden. D. R.-P. 142897. Dr. G. Eichelbaum, Berlin[1]).

Über die Zusammensetzung des Stärkejodides haben Andrews und Goettsch[2]) folgende Beobachtungen gemacht. Klare, bei etwa 150° C. bereitete Stärkelösungen nehmen in der Kälte eine der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{16}J$ entsprechende Jodmenge auf; dagegen bindet Stärke, die mit einem Überschusse von Jod kurze Zeit auf 100° C. erhitzt wird, eine der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{12}J_2$ entsprechende Jodmenge. Bei längerem Erhitzen von Stärke und Jod auf 100° C. entsteht schließlich eine farblose Lösung, welche die Hauptmenge des Jodes als organisches Jodid, einen kleinen Teil desselben als Jodwasserstoffsäure enthält, während die Stärke vollständig in Glykose übergegangen ist. Beim Schütteln von Stärkejodidlösungen mit Chloroform werden beträchtliche Mengen Jod an letzteres abgegeben, dann aber erfolgt die Abgabe sehr langsam. Die Lösungen zeigen auch keinen Verteilungskoëffizienten von Jod zwischen Stärke und Chloroform, wie zu erwarten wäre, wenn das Jod nur in der Stärke gelöst wäre. Die Dampfspannung des Jodes in Stärkelösungen nach Entfernung des ersten Anteils wurde sehr gering gefunden.

Lösliche Cellulose erhielt Vignon[3]) durch Behandlung der mit Kaliumchlorat und Salzsäure dargestellten Oxycellulose mit konzentrierter Kalilauge in der Kälte. Die Lauge enthält dann 8 bis 10 % der angewendeten Oxycellulose in Lösung. Diese lösliche Cellulose ist durch Salzsäure oder Alkali- bezw. Erdalkalichloride fällbar. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur nimmt sie ein hornartiges Aussehen an; die Masse ist hellbraun, brüchig und läßt sich zu einem weißlichen Pulver zerreiben. Sie besitzt die prozentische Zusammensetzung der Cellulose, aber eine andere Verbrennungswärme und neigt zur Furfurolbildung. Sie enthält 3,5 % Wasser, das bei 110° C. fortgeht. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich (0,02 g in 1 l), etwas mehr in siedendem Wasser (0,39 g in 1 l), in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton,

1) Apoth.-Ztg. 1903, 460. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 278
3) Ebenda 1903, 437.

Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung und färbt das Schiffsche Reagens allmählich rosa.

Eine Reaktion auf Cellulose. Als Reagens auf Cellulose empfiehlt Kaiser[1]) die Amylschwefelsäure. Man stellt dieselbe her durch Erwärmen von furfurolfreiem Amylalkohol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Man bringt das auf Cellulose zu prüfende Material in das erwärmte Reagens: bei Gegenwart von Cellulose färbt sich die Amylschwefelsäure intensiv indigblau.

Jod-Calciumnitrat, ein neues Reagens auf Cellulose. An Stelle von Schultzes Reagens, einer stark gesättigten Auflösung von Zinkchlorid, Jod und Kaliumjodid in Wasser, wird von E. L. Seeliger[2]) Jod-Calciumnitratlösung als Reagens auf Holzstoff im Papier empfohlen. Dieselben Vorzüge, die dem Jod-Zinkchlorid nachgerühmt werden, nämlich Cellulose je nach Reinheit licht- bis dunkelblau, Halbleinen und Leinen weinrot, dagegen Holzschliff und stark verholzte Fasern, wie Jute, gelbbraun zu färben, zeigt Seeligers Reagens in erhöhtem Maße. Es gelang Seeliger mit Hilfe seines Reagenses 1. Laubholzcellulose von Nadelholzcellulose zu unterscheiden — erstere wird blau, letztere mehr rot gefärbt —, 2. gebleichte und ungebleichte Nadelholzcellulose von einander zu trennen, die sich violett bezw. gelb färbten. Für die Darstellung des Reagenses wird angeraten, die Zusammensetzung auszuprobieren, eine bewährte Formel lautet: Jod 0,1, Kaliumjodid 0,5, Calciumnitrat 30,0 und Wasser 25,0. Es muß das reine kristallinische Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$, angewendet werden.

2. *Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.*

I. Benzolderivate.

a. Allgemeines über Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben.

R. Weißgerber[3]) berichtete über das Vorkommen von *Acetophenon und anderen Ketonen im Steinkohlenteer.* Bekanntlich bildet das Aceton einen verhältnismäßig nicht unbeträchtlichen Anteil der niedrigsten Fraktionen des Steinkohlenteers; auch das nächste Homologon, das Methyläthylketon, wurde bereits aus dem Benzolvorlauf durch Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Verf. gelang es nun, die Anwesenheit von Ketonen mit steigendem Siedepunkt als anscheinend stets auftretende Teerölbegleiter nachzuweisen und zunächst das Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ zu isolieren. Es scheint demnach, daß Ketone ebenso wie Phenole und Basen zu ständigen Kohlenwasserstoffbegleitern des Steinkohlenteeröls gehören.

1) Nat. Drugg. 1903, 247. 2) D. Pharm. Weekblad 1903
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1903. 36, 754.

Die Trennung von Seifen, Kohlenwasserstoffen und Kresolen erzielt man nach Schmatolla[1]) in der Weise, daß man eine bestimmte Menge Kresolseifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt unter Zusatz eines der auszuscheidenden Kresol-Fettsäuremenge etwa gleichen Volumens Petroläther, um eine vollständigere Abscheidung ohne Wasseraufnahme zu erreichen. Die Menge von Kresol und Fettsäure erhält man leicht, wenn man die Menge des zugesetzten Petroläthers genau kennt. Aus einem Teile der Petrolätherlösung wird der Petroläther unter Zusatz von Äther vertrieben, die Lösung mit Alkohol verdünnt und unter Zusatz von viel Phenolphthaleïn die Fettsäure titriert. Da keine intensive Rotfärbung auftritt, führt man die Bestimmung besser doppelt aus. Das Kresol erhält man dann aus der Differenz. Will man die Fettsäuren vollkommen frei von Kresol darstellen, um sie identifizieren zu können, so schüttelt man das ausgeschiedene Kresolfettsäuregemisch unter Zusatz von wenig Petrol- und Schwefeläther wiederholt mit einer 5—10%igen, mit Kochsalz gesättigten Kalilauge. Unter Umständen sind in den Kresolseifen noch geringe Mengen Kohlenwasserstoffe (0,2—1,5 %, die nach obigem Verfahren als Kresol mit bestimmt werden. Zu ihrer Bestimmung wird eine bestimmte Menge Kresolseifenlösung mit genau der gleichen Volumenmenge 15%iger Kalilauge vermischt und zwei- bis dreimal mit je einer 1½fachen Menge der angewandten Kresolseifenlösung Petroläther kräftig geschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden ohne weitere Filtration mit dem gleichen Volumen 3%iger Kalilauge einmal gewaschen und bei gelinder Temperatur unter Zusatz von Äther getrocknet und gewogen.

Darstellung eines antiseptisch wirkenden Teerextraktes. Bei einer 100° nicht übersteigenden, nach der Art des Teers sich richtenden Temperatur wird ein Gemisch aus Teer und einer seinem Gehalte an löslichen Stoffen entsprechenden Menge käuflichen Alkalikarbonates erhitzt. Nach beendetem Schäumen wird eine zur Lösung der entstandenen löslichen Verbindungen erforderliche Menge kalten Wassers zugesetzt und dekantiert. Aus der so erhaltenen Lösung werden die Stoffe mittels einer Säure ausgefällt, der entstandene Niederschlag wird mit einer entsprechenden Menge Alkalikarbonat gemischt, um wiederum eine lösliche Verbindung zu erhalten, wobei man wie bei der ersten Behandlung zwischen 60 und 100° liegende Temperaturen anwendet. Das erzielte Produkt stellt einen in Wasser löslichen Auszug dar, der die löslichen Stoffe des angewendeten Teeres enthält. Das Extrakt ist teigartig und kann in üblicher Weise in Pulverform oder in Lösung übergeführt werden. D. R.-P. Nr. 138764 von M. Ch. M. Tixier in Paris[2]).

Weitere Erfahrungen mit dem farblosen Teer; von Arnold Sack[3]). Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, einen möglichst reiz-

1) Chem.-Ztg. 1903, 684; d. Pharm. Centralh. 1903, 596.
2) Pharm. Ztg. 1903, 152. 3) Allg. med. Zentr.-Ztg. 1903, 889.

losen, pechfreien und wirkungsvollen Teer darzustellen. Nach Vieth sind im Teer vier verschiedene Gruppen von Bestandteilen zu unterscheiden: 1. solche, die mit Alkali extrahierbar sind, wie Phenole und Säuren; 2. solche, die mit Säuren extrahiert werden können, also vorwiegend die stickstoffhaltigen Basen; 3. alle im Vakuum abdestillierbaren Bestandteile, die Kohlenwasserstoffe und 4. das Pech. Die Wirkung der zur Gruppe 1 gehörigen Körper ist neben der desinfizierenden entschieden juckstillend und daher auch in dermatologischer Beziehung bemerkenswert. Die Gruppe 2 ist für dermatologische Zwecke nicht nur entbehrlich, sondern direkt schädlich. Die Gruppe 3 enthält die Körper, welche für die eigentliche Teerwirkung auf die Haut hauptsächlich in Betracht kommen. Unbrauchbar ist das Pech. Durch die Extraktion der Basen mit Säuren, durch das Wegschaffen des Pechs, durch das Reinigen des Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Phenolen, durch Zusatz von Wacholderteer, der die Eigenschaft hat, die festen Bestandteile des Gemisches vollständig zu lösen, gelang es, einen gereinigten, dünnflüssigen und entfärbten Teer zu erhalten, der die Konsistenz und die Farbe des Olivenöls hat, nicht nachdunkelt, nicht eindickt und alle wirksamen Bestandteile des Steinkohlen- und Wacholderteers enthält. Dieses Präparat nannten Sack und Vieth *Anthrasol.* In dem jetzigen Anthrasol sind die Phenole voll enthalten, was früher nicht der Fall war, außerdem setzen Knoll & Co. behufs Verbesserung des Geruches noch geringe Mengen Ol. Menthae hinzu. Das Anthrasol ist in beliebigem Verhältnis ohne Rückstand mischbar mit absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Fetten, Ölen, flüssigem Paraffin, Vasogen, in 90 %igem Weingeist lösen sich nur etwa 10 %. Es kann in Lösungen, Salben, Ölen Pasten und in Seifen an Stelle von Teer verwendet werden; auch mit Glyzerinleim ist es leicht mischbar. Anstatt der gewöhnlichen Vaselinsalbe, nimmt man besser die Lanolin-Glyzerinsalbenmischung: Anthrasol 5,0, Lanolin 5,0, Glyzerinsalbe 40,0.

Über eine Reaktion des Phenylglycins berichtete Oechsner de Coninck[1]). Löst man etwas Phenylglycin in destilliertem Wasser und gibt zweimal kurz hintereinander das gleiche Volumen konzentrierte Schwefelsäure zu, so erhitzt sich die Masse stark, und auf dem Boden des Kölbchens tritt eine schöne Violettfärbung auf, die allmählich in braun übergeht. Gleichzeitig bemerkt man deutlich Bittermandelgeruch. Es bilden sich in der Flüssigkeit zwei Schichten; die obere ist erst farblos, dann trübt sie sich, wird gelblich und erhält ein milchartiges Aussehen.

Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen. D. R.-P. 145376. Man versetzt eine alkoholische Lösung von Anilin oder dessen Homologen mit Alkalilauge oder Alkalikarbonatlösung, fügt dann Formaldehyd zu und gibt darauf zu der kochenden Lösung Alkalicyanidlösung. Dabei entsteht zuerst aus Anilin und Formaldehyd Methylendianilin, welches mit dem Alkalicyanid weiterhin

1) Chem.-Ztg. 1903, 686.

reagiert. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der theoretischen Menge [1]).

Triphenylarsinoxychlorid wird sehr leicht und schön erhalten, wenn man eine Auflösung von Triphenylarsin in Chloroform mit Chlor sättigt, dessen Überschuß mit Kohlensäure austreibt und wasserfreien Äther bis zur Trübung zusetzt. Es scheiden sich glasglänzende Nadeln aus, die bei 171° schmelzen und in kaltem Wasser und Weingeist löslich sind. Gegen chemische Einwirkung ist diese Verbindung von der Formel $(C_6H_5)_3As(OH)Cl$ mit 20,9 % Arsen sehr widerstandsfähig. Das darin enthaltene Arsen ist durch Schwefelwasserstoffwasser nicht nachweisbar. Als Maßstab für das Verhalten im tierischen Körper kann man bei vielen organischen Arsenverbindungen den Einfluß des Penicillium brevicaule ansehen. Was dieser Pilz nicht zersetzt, indem ein knoblauchartiger Geruch entsteht, dürfte auch nach R. Kobert [2]) im Körper keine Zersetzung erleiden. Atoxyl z. B. wird sehr leicht zersetzt, während die neue Arsenverbindung selbst nicht im Harne von den mit derselben behandelten Kranken eine Zersetzung erfuhr. Der Tierversuch ergab, daß wir in diesem neuen Körper die relativ ungiftigste Arsenverbindung vor uns haben. Aus dem mit Schwefelwasserstoff behandelten Harn wird er in Form von schneeweißem Triphenylarsinsulfid nach dem Umkristallisieren aus Weingeist erhalten. Keine Spur von Schwefelarsen war vorhanden, die sehr leicht durch die Pilzreaktion nachweisbar gewesen wäre.

b. Phenole.

Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung der Phenole; von H. Behrens [3]).

Die Prüfung der Karbolsäure wurde durch E. Eger [4]) nochmals ausführlich behandelt. R. Witte [5]) hatte durch einfache und einwandfreie Versuche den Beweis geliefert, daß die Karbolsäure des Handels von 40—42° Schmelzp. eine höhere Löslichkeit in Wasser besitzt als das Deutsche Arzneibuch vorschreibt, und daran die nahe liegende Forderung geknüpft, daß die zur Zeit bestehenden Prüfungsvorschriften für Acid. carbol. liquefact. entsprechend geändert werden müßten. Eger ging noch einen Schritt weiter und forderte dasselbe für die kristallisierte Karbolsäure. Er wünscht, daß an die Stelle des Schmelzpunktes der Erstarrungspunkt treten möchte, der sich bei Karbolsäure sicherer bestimmen läßt, und schlägt vor, die nächste Ausgabe des Arzneibuches verlange einen Erstarrungsp. von 39—41° und eine Löslichkeit von 1 : 15 für Karbolsäure, für Acid. carbol. liquef. aber gebe sie an: 10 ccm sollen bei 15° durch Zusatz von 2,3 ccm Wasser nicht getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von 8—10 Tropfen Wasser. Diese trübe Mischung soll auf Zusatz von nicht weniger

1) Pharm. Centralh. 1903, 909. 2) Therap. d. Gegenw. 1903, 60; d. Pharm. Centralh. 1903, 441. 3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 141. 4) Pharm. Ztg. 1903, 210. 5) Ebenda 119.

als 115 und nicht mehr als 135 ccm Wasser eine klare Lösung geben. Das bezieht sich auf die zur Zeit üblichen, allen Anforderungen entsprechenden Handelswaren. Eine Erhöhung dieser Anforderungen durch das nächste Arzneibuch hält Verf. nicht für wünschenswert, gibt aber auch für diese Eventualität entsprechende Unterlagen an die Hand.

Zur Untersuchung der Karbolsäure lieferte N. Schoorl [1]) einen Beitrag, indem er eine größere Anzahl Phenole des Handels auf ihr Verhalten zu den Ansprüchen verschiedener Pharmakopöen prüfte. Er bestätigte gleichzeitig die Angaben von Witte und Eger (s. oben) über die Löslichkeit von reinem Phenol in Wasser, sowie über die Schmelz- und Erstarrungspunkte und stellte bei seinen Nachprüfungen für reines Phenol folgende Eigenschaften fest: Schmelzp. 43°, Siedep. (770 mm) 183°. 8,2 T. lösen sich bei 15° in 100 T. Wasser, und 100 T. Phenol nehmen bei 15° 37,4 T. Wasser auf. Zur Aufnahme in eine internationale Pharmakopöe schlägt Verf. für Acidum carbolic. liquefactum folgenden Text vor: 100 T. Phenol werden mit 17 T. Wasser gemischt. Es ist eine klare, farblose oder fast farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,063 bis 1,064, die beim Abkühlen auf 7° klar bleibt. 11 ccm dieser Flüssigkeit (enthaltend 10 g Phenol) dürfen durch Vermischen mit 2 ccm Wasser bei 15° nicht bleibend getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von 2 Tropfen Wasser; diese trübe Mischung muß nach Zufügen von 115 bis 120 ccm (genau 117,5 ccm) Wasser eine klare Lösung geben.

Untersuchungen über die sogenannte rohe Karbolsäure mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zur Desinfektion von Eisenbahnviehtransportwagen; von Carl Fischer und F. Koske [2]). Mit den beiden Namen Aetolum crudum und Acidum carbolicum crudum $^{95}/_{100}$ % wird bekanntlich dasselbe Präparat, nämlich das eigentliche Rohkresol der Technik bezeichnet. Von 10 verschiedenen Proben des Rohkresols, die Fischer nach der Vorschrift des Arzneibuches untersuchte, waren 3 zu beanstanden; alle 3 lösten sich nicht klar in Natronlauge, eine schied hierbei eine voluminöse schaumige Substanz ab, die sich als Naphthalin erwies, eine bestand aus einer höchstens 40 %igen Lösung von Phenolen in neutralen Kohlenwasserstoffen. Letztere wurden nicht weiter geprüft. Die übrigen Proben wurden der fraktionierten Destillation unterworfen. Wesentlich für die Güte eines Präparates ist in erster Linie die Menge der Fraktion 188—202°, die das Gemisch der 3 Kresole darstellt. Diese Fraktion wurde daher auch stets auf ihre Löslichkeit in Natronlauge geprüft. Angewendet wurden 500 g der Präparate.

---

1) Pharm. Weekbl. 1903, Nr. 28; d. Pharm. Ztg. 1903, 733.
2) Arb. a. d. kaiserl. Ges.-Amte 19, 1903, 577.

Proben:

	A	B I	B II	B III	C	D	E	F	Kresol und Toluidin
Vorlauf bis 188° .	26,0	11,1	16,4	9,3	24,2	6,5	0,5	2,8	5,5 g
Von 188—202° . .	441,5	474,3	461,9	471,5	447,7	474,5	484,2	489,7	480,9 „
Rückstand	32,5	14,6	21,7	19,2	28,1	19,0	15,3	7,5	13,6 „
Prozente der Fraktion 188—202°	88,3	94,9	92,4	94,3	89,5	94,9	96,8	97,9	96,2 „

Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich der Grad der Güte der untersuchten Kresole von selbst; von C und D war die Fraktion 188—202° jedoch nicht in Natronlauge löslich. Zur Prüfung der *Kresolseifenlösung* auf ihren Kresolgehalt benutzt Fischer folgendes Verfahren: 20 ccm Kresolseifenlösung werden in einem Kolben mit Wasser verdünnt, mit Methylorange versetzt und mit Schwefelsäure bis zur kräftigen Rotfärbung angesäuert. Dann wird mit Wasserdampf destilliert. Sobald das Destillat, das anfangs milchig getrübt übergeht, klar geworden ist, wird die Kühlung abgestellt, damit der Dampfstrom alle noch im Kühler verbliebenen Kresoltröpfchen mitnehmen kann. Sobald Dampf aus dem Kühlrohr austritt, wird die Kühlung wieder eingestellt; man läßt dann noch 5 Minuten lang destillieren. Das Destillat wird mit Kochsalz versetzt und dann mit 100 ccm Äther einmal gehörig ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert und das zurückbleibende Kresol in aufrechtstehendem Kolben 40 Minuten lang bei 100° getrocknet. Auf Grund der bakteriologischen und praktischen Versuche empfehlen die Verff. zur Ausführung von groben Desinfektionen am meisten die 3 %ige wässerige Lösung einer aus 1 Volumen Rohkresol und 1/2 Volumen roher Schwefelsäure bereiteten Mischung, da dieselbe in der in Betracht kommenden Konzentration leicht in Wasser löslich ist, ferner eine höhere desinfizierende Wirkung ausübt und dabei nicht teuer ist. Eine unter Kühlung hergestellte Kresolschwefelsäuremischung wirkt stärker als die bei gewöhnlicher Temperatur und unter Erwärmen bereitete. Die kurz nach der Herstellung bereitete Mischung besitzt eine stärkere Desinfektionswirkung als die einige Zeit später hergestellten Lösungen. Bei einer allzulange aufbewahrten Lösung tritt ein großer Rückgang in der Desinfektionswirkung ein. Es dürfte deshalb vorzuschreiben sein, daß die auf einmal hergestellte Kresolschwefelsäuremischung frühestens 24 Stunden nach ihrer Herstellung benutzt und innerhalb eines bestimmten Zeitraumes, beispielsweise 3 Monate, verbraucht wird. Die Versuche gaben ferner Veranlassung, noch einige andere Desinfektionsmittel zu prüfen, deren Untersuchung zum Teil Fritzweiler ausgeführt hat. Das *Sanatol* stellt eine schwarzbraune, stark nach schwefliger Säure und nach Teer riechende Flüssigkeit dar, die stark sauer reagiert und bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,2316 hat. In 100 ccm waren vorhanden: 18,04 g freie Schwefelsäure, 16,68 g gebundene Schwefelsäure, 0,075 g schweflige Säure, 55,79 g Wasser, 0,042 g Asche und 2,94 g nicht sulfurierte Phenole und Kohlenwasserstoffe. Hieraus geht hervor, daß das Sanatol wahrscheinlich eine Mischung

eines Rohkresols mit Schwefelsäure ist, die kurze Zeit nach ihrer Bereitung mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Eine 3 %ige Sanatollösung ist einer 5 %igen Lösung von Acidum carbolicum liquefactum an Desinfektionswert mindestens gleich. Das *Bazillol* stellt eine braune, klare Flüssigkeit dar, die deutlich, aber nicht unangenehm nach Kresol riecht. Das spezifische Gewicht bei 15° ist 1,055. In Wasser und Alkohol löst sich Bazillol leicht und ohne Rückstand. Nur bei sehr großen Verdünnungen tritt ein leichter Schleier auf, stärkere Lösungen sind klar. In 100 g Bazillol ist soviel freies Alkali vorhanden, als 2,37 g Natriumhydroxyd entspricht. Das Bazillol stellt ein Kresolgemisch dar, das mit Hilfe einer Seife löslich gemacht ist, die aus sulfuriertem ölsauren Natrium und freiem Natron bestehen dürfte. Der Gehalt an wasserfreien Kresolen beträgt 46,7 %. Die Desinfektionskraft der 5 %igen Bazillollösung kommt derjenigen der 5 %igen Karbolsäurelösung fast gleich. Das *Kresolin* ist eine undurchsichtige braunschwarze Flüssigkeit von kresolartigem Geruch. Das spezifische Gewicht bei 15° ist 1,10 g. Mit viel Wasser gibt das Kresolin eine schmutzig weiße, mit wenig Wasser eine grünlichgraue Emulsion, die nach kurzer Zeit feste Anteile ausscheidet. Das Präparat besteht aus etwa 24,3 % Kresolen, kresolartigen Verbindungen, Kohlenwasserstoffen und 75,7 % Harzseife und Wasser. Die Desinfektionskraft der 5 %igen Lösung reicht nicht an die einer 5 %igen Karbolsäurelösung heran. Das *Kresapolin* ist eine durchsichtige rotbraune Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,033, stark alkalischer Reaktion und schwachem Kresolgeruch. In Wasser ist das Kresapolin in jedem Verhältnis löslich. Es enthält 16,2 % Kresole, die durch eine Seife in Lösung gebracht sind. Das Mittel ist der Kresolseifenlösung des Arzneibuches ähnlich, aber nicht gleichwertig, da es nur den dritten Teil an Kresolen enthält wie jene. In seinem bakteriziden Verhalten zeigte sich das Kresapolin sehr wirksam.

Über Karbollysoform; von O. Anselmino[1]). Zur Wertbestimmung des Karbollysoforms (2 Teile Lysoform, 1 Teil Karbolsäure) versuchte Verf. den Aldehyd mit Wasser überzutreiben, in Ammoniak aufzufangen und dann in üblicher Weise zu bestimmen. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Wasserdampfdestillation die Phenole zu entfernen versucht, während die Fettsäuren im Kolben zurückbleiben sollten. Es gelang so und auch bei anderen Versuchsbedingungen nicht, freien Formaldehyd nachzuweisen, höchstens Spuren wurden gefunden. Beim Ansäuern des Kolbeninhalts schied sich eine dünne Ölschicht ab, mit dem Wasserdampf gingen Phenole über, aber nicht quantitativ; auf dem Boden des Kolbens und an den Wandungen blieb eine schwere, zähe Masse zurück, auf der wässerigen Flüssigkeit schwamm eine schwach gelb gefärbte Fettschicht. Die zähe Masse wurde beim Erkalten fest, konnte fein zerrieben werden und wurde

1) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1903, 7.

nach dem Auswaschen zwischen Fließpapier getrocknet. Es ist eine spröde körnige Substanz, auf der Bruchfläche glasglänzend, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig. Zur Krystallisation konnte die Substanz nicht gebracht werden. Von Natronlauge wird der Körper aufgenommen, mit Säuren wieder gefällt, gegen Ammoniak und Soda ist er indifferent. Die weitere Untersuchung ergab, daß in dem Körper Saliretin vorlag. Phenol und Formaldehyd kondensieren sich in alkalischer Lösung, wie Lederer und Manasse zuerst zeigten, zu o-Oxybenzylalkohol, dem Saligenin, das beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Saliretin liefert. Die in der Literatur befindlichen Angaben über Saliretin lassen eine Identifizierung durch Schmelzpunkt oder charakterische Derivate nicht zu. Verf. stellte sich daher Saliretin aus Saligenin durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dar und stellte fest, daß Habitus und Löslichkeitsverhältnisse beider Präparate dieselben waren. Lufttrocken erweichten sie im Röhrchen bei 115—118°, ohne zu schmelzen. Bei höherem Erhitzen ging die Farbe allmählich über Rosa in ein dunkles Rot über, schließlich blieb eine schwer verbrennbare Kohle zurück. Beide Präparate gaben mit konzentrierter Schwefelsäure die für Salicin, Saligenin und Saliretin charakteristische Rotfärbung. Die Versuche, ein charakteristisches Umwandlungsprodukt des Saliretins zu erhalten, blieben erfolglos.

Hermophenylreaktionen; von Et. Barral[1]). Das Hermophenyl $C_6H_3 . O . Hg(SO_3Na)_2$ ist ein weißes, amorphes Pulver, das sich zu 22 % in Wasser löst und in Alkohol unlöslich ist. Es ist frei von jedem Metallgeschmack und enthält 40 % »maskierten« Quecksilbers. Seine Lösungen zeigen nicht unmittelbar die bekannten Reaktionen des Quecksilbers, doch wird es beim Kochen mit Salzsäure zersetzt, und durch Schwefelammonium wird in der Wärme ein schwarzer Niederschlag in Hermophenyllösungen hervorgerufen. Die Lösungen können bei 120° sterilisiert werden. Die Violettfärbung derselben durch Eisenchlorid ist bekannt. Der Verf. hat mit Hermophenyl die folgenden Reaktionen erhalten: 1. Konzentrierte Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Hermophenyl nicht gefärbt, in der Wärme entsteht eine Gelbfärbung, die in Orange übergeht. 2. Bergs Reagens färbt sich in der Kälte amethystrot, beim Erhitzen orangerot unter Bildung eines braunen Niederschlages. 3. Froehdes Reagens gibt beim Erwärmen mit wenig Hermophenyl eine Gelbfärbung, die über Orange und Braun in eine amethystrote übergeht. 4. Natriumpersulfat erzeugt in Hermophenyllösungen eine schwache Rosafärbung; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb. In der Mischung bildet sich auf Zusatz von Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur ein Niederschlag von gelbem Quecksilberoxyd. 5. Mandelins Reagens zeigt beim Auflösen kleiner Mengen von Hermophenylpulver indigblaue Streifen, die Flüssigkeit wird dann gewöhnlich blau; beim

1) Journ. Pharm. et Chim. 1903, XVIII, 207.

Erhitzen derselben vermindert sich die Intensität der Färbung, sie wird bläulichgrün und bei annähernder Siedetemperatur smaragdgrün. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und charakteristisch. 6. Formalinschwefelsäure erzeugt in der Wärme eine sehr intensive rotbraune Farbe.

Zur Gewinnung eines guten *Hydrargyrum carbolicum* verfährt man nach Ed. Hirschsohn[1]) auf Grund einer Reihe von Versuchen am besten folgendermaßen: 20 g Karbolsäure und 8 g Natriumhydroxyd werden in 40 ccm Wasser gelöst und mit einer zum Sieden erhitzten Lösung von 27 g Sublimat in 60 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen der Mischung wird durch Dekantation so lange gewaschen bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt und das Präparat bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme getrocknet. Der Quecksilbergehalt eines auf diese Weise dargestellten Präparates betrug 66,35—66,86 %.

Orthochlorphenol wird nach einem Maurice Hazard Flamand[2]) in Paris erteilten deutschen Patente dargestellt, indem man Phenol durch Behandlung mit Schwefelsäure in Phenolparasulfosäure überführt. Diese wird in der Kälte chloriert und von der so erhaltenen Orthochlorphenolparasulfosäure die Sulfogruppe durch Erhitzen auf 180—220° abgespalten.

Paranitrophenol als Indikator. L. Spiegel[3]) empfahl als Ersatz für Methylorange das Paranitrophenol bezw. dessen Natriumsalz unter Betonung der Unempfindlichkeit jenes Indikators gegen Kohlensäure. Diese Behauptung widerlegten A. Goldberg und K. Naumann[4]) auf Grund einer großen Versuchsreihe, die sie über die Verwendbarkeit des Paranitrophenols als Indikator angestellt haben. Die Versuche bekunden ohne Zweifel, daß bei Anwendung geringer Indikatormengen die Kohlensäure von Einfluß auf das Resultat ist. Die Titrationen ergaben niedrigere Zahlen als die Kontrollversuche mit Methylorange. Bei Verwendung von mehr Indikatorlösung (1—4 ccm) gleichen sich die Differenzen aus, sodaß ziemlich gut übereinstimmende Resultate erzielt wurden. Der Endpunkt der Titration war am besten bei Verwendung von 2 bis 3 ccm einer 0,1 %igen Paranitrophenolnatriumlösung zu beobachten. Die Tatsache, daß geringe Mengen (0,1—0,5 ccm) der 0,1 %igen Lösung des Paranitrophenols zu geringe Titrationswerte ergeben, erklären Goldberg und Naumann in einem Zurückdrängen des ionisierten Anteils desselben durch das freiwerdende Kohlendioxyd der Karbonate, sodaß eben schon die Lösung entfärbt wird, ehe die ganze zur Neutralisation nötige Säure zugesetzt ist. Bei Verwendung der zehnfachen Menge Indikatorlösung wird die Wirkung der Kohlensäure paralisiert, sodaß sogar eine Spur überschüssiger Kohlensäure nötig ist, um Entfärbung herbeizuführen. Über das Verhalten des Indikators bei der Titration schwacher

---

1) Pharm. Centralh. 1903, 921. 2) Ebenda 532.
3) Dies. Ber. 1901, 264. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 644; d. Pharm. Centralh. 1903, 514.

Säuren teilten die Verf. mit, daß bei Verwendung von Paranitrophenollösung zur Titration von schwefliger Säure mit Normal-Natronlauge Gelbfärbung eintritt, sobald die Bildung von $NaHSO_3$ erreicht ist, jedoch ist der Farbenumschlag nicht scharf zu erkennen. Die Verff. empfehlen bei der Titration von Essigsäure auf hellgelb zu titrieren; die Resultate stimmen annähernd. Bei der Titration von Ameisensäure mit Paranitrophenol wurden fast die gleichen Resultate wie bei Verwendung von Phenolphthaleïn, Rosolsäure, Lackmus oder Lackmoïd erhalten. Im Anschluß hieran prüften die Verff. auch die alkoholische 0,1 %ige Lösung der bei 226 bis 228 ° C. schmelzenden Nitrosalicylsäure bezw. des Natriumsalzes auf die Verwendbarkeit als Indikator, weil die Natriumverbindung der Nitrosalicylsäure viel stärker gefärbt ist als die des Paranitrophenols und der Farbenumschlag in kohlensäurefreiem Wasser scharf zu erkennen ist. Auch die wässerige Lösung ist verwendbar, obwohl dieselbe gelb gefärbt ist. Doch ist dies ohne Belang, da Zusatz von 0,05 ccm einer 0,1 %igen Lösung genügt. Mit kohlensäurefreien Lösungen erhielten sie gutstimmende Resultate. Bei der Titration von Karbonaten war jedoch ein Zusatz von 1 ccm der Indikatorlösung nötig, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Sonach ist auch dieser Körper beziehentlich seiner Empfindlichkeit gegen Kohlensäure nicht einwandfrei. Goldberg und Naumann geben bei der Titration von Karbonaten immer wieder dem Methylorange den Vorzug, da hierbei der Übergang von rosa zu gelb viel leichter zu erkennen ist, als der Farbumschlag von mattgelb bis farblos.

Jodophen. Dieses Präparat darf nicht mit dem Produkte verwechselt werden, das früher unter der gleichlautenden Bezeichnung in den Handel gelangte, welche später in »Nosophen« umgeändert wurde. Während das letztere Tetrajodphenolphthaleïn ist, stellt das neue Jodophen eine Verbindung von Wismut und Aluminium mit Dijodphenol dar. Es bildet ein orangerotes, etwas nach Phenol riechendes Pulver, das in Alkohol, Äther und Wasser unslöslich, in Fetten und verdünnten Säuren löslich ist. P. Benassi hält das Jodophen für ein gutes Trocken-Antiseptikum und Adstringens [1]).

Über die Löslichkeit von Pikrinsäure in Äther; von J. Bougault [2]). In der Literatur findet man allgemein die Angabe, daß die Pikrinsäure in Äther leichter löslich sei als in Wasser (Löslichkeit in Wasser = 12 : 1000). Dies ist jedoch nur für wasserhaltigen Äther zutreffend; wasserfreier Äther löst nicht mehr Pikrinsäure als Wasser. Ein Liter Äther vom spez. Gew. 0,721 löst bei 13 ° etwa 10,8 g Pikrinsäure. Die Löslichkeit derselben in Äther nimmt mit dem Wassergehalte des Äthers zu. Ein Äther vom spez. Gew. 0,725, der etwa 0,8 % Wasser enthält, löst in 1000 Teilen 36,8 T., ein solcher vom spez. Gew. 0,726 mit etwa 1 % Wasser 40 T.

---

1) E. Mercks Bericht über das Jahr 1902.
2) Journ. Pharm. Chim. 1903, 116.

Pikrinsäure. Merkwürdigerweise sind die Lösungen der Pikrinsäure in wasserfreiem Äther farblos; auf Wasserzusatz werden die Lösungen intensiv gelb gefärbt. Der Verf. nimmt an, daß dies auf eine Hydratbildung der Pikrinsäure zurückzuführen ist. Man kann demnach mit Hilfe der Pikrinsäure einen wasserhaltigen von einem wasserfreien Äther unterscheiden.

Pikrinsaures Rubidium, $C_6H_2(NO_2)_3ORb$, erhielt Rychnovsky[1]) durch Eintragen von Rubidiumkarbonat in eine heiße, konzentrierte Pikrinsäurelösung. Beim Erkalten schied sich Rubidiumpikrat in prachtvollen goldglänzenden Flitterchen ab. Das Salz krystallisiert wasserfrei und ist luftbeständig. 1 l Wasser löst 3 g bei 15,5° C., die heißgesättigte Lösung enthält 21 g Rubidiumpikrat im Liter. In seinem sonstigen Verhalten ähnelt das Rubidiumpikrat dem Kaliumpikrat. Durch Schlag detoniert es. Erhitzt man dasselbe, so schmilzt es zu einer rötlich schwarzen Flüssigkeit, die bei 289° C. explodiert.

Zur Prüfung des Kreosots. Zur schnellen Prüfung des Kreosots auf Phenol vermittels Glyzerin und Wasser gibt Michonneau[2]) 15 ccm Kreosot und 5 ccm gewöhnliches Glyzerin in ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes Röhrchen, schüttelt bis zur Lösung des Kreosots und füllt mit Wasser zu 50 ccm auf. Darauf schüttelt er nochmals tüchtig durch, läßt die Emulsion sich wieder trennen und liest die Menge des unten abgeschiedenen Kreosots ab. Das überstehende Glyzerin-Kreosotgemisch gießt er ab, verdünnt mit Wasser auf 50 ccm, schüttelt und liest die Menge des untenstehenden Kreosots ab. Die darüberstehende Flüssigkeit wird abermals abgegossen, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, geschüttelt und das unten abgeschiedene Kreosot abgelesen. Alle drei Zahlen werden zusammengezählt. 15 ccm reines Kreosot gaben bei dreimaligem Waschen 14 ccm; enthielt dasselbe 10 % Phenol, so wurden nur 13,5 ccm, mit 20 % Phenol 13,0 und mit 40 % Phenol 12,0 ccm Kreosot gewonnen.

Trennung von p-Kresol und m-Kresol. Man trennt m-Kresol von p-Kresol in der Weise, daß man das technische, beide Kresole enthaltende Kresolgemisch mit wasserfreier Oxalsäure erwärmt, wobei ein p-Kresoloxalsäureester entsteht, der beim Erkalten auskristallisiert, während das m-Kresol nicht esterifiziert wird. Der Ester wird von dem m-Kresol mechanisch getrennt und sodann mit Wasser erhitzt. Weitere Versuche haben nun ergeben, daß man an Stelle von wasserfreier Oxalsäure auch wasserfreie saure Oxalate zur Esterifizierung des Kresols nehmen kann, wobei neben dem p-Kresoloxalsäureester das neutrale Oxalat derjenigen Base entsteht, deren Salz angewendet worden ist. Dieses Verfahren bietet gewisse Vorteile. Die sich bildenden neutralen Oxalate wirken nämlich im Entstehungsmomente bei Temperaturen bis 100° stark wasserentziehend und gehen in wasserhaltige Oxalate über, wodurch

1) Österr. Chem.-Ztg. 1903, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1903, 186.
2) Les nouv. remèd. 1903, 278; durch Pharm. Centralh. 1903, 762.

das bei der Esterifizierung gebildete Reaktionswasser gebunden wird, so daß es keine verseifende Wirkung auf den Ester unter Rückbildung von p-Kresol ausüben kann. Es wird daher das Abdestillieren des Reaktionswassers im Vakuum überflüssig. D. R.-P. 141421. Rud. Rütgers[1]), Schwientochlowitz.

Über Jod- und Bromderivate des Thymols; von P. Dannenberg[2]).

Brenzkatechin aus Steinkohlen konnte E. Börnstein[3]) isolieren bei Gelegenheit von Versuchen über die Zersetzung von Steinkohlen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur. Brenzkatechin wurde bis jetzt stets als Bestandteil oder Abkömmling pflanzlicher Stoffe, sowohl frischer als auch fossiler, beobachtet. So wurde es aus Katechin, Moringerbsäure, Kino und anderen gerbsäurehaltigen Materialien dargestellt, im rohen Holzteer, im Rübenrohzucker, den Teerwässern bituminöser Schiefer, sowie als Produkt der Einwirkung schmelzender Alkalien auf Braunkohlen nachgewiesen. Da es nun selbst in so stark veränderten fossilen Pflanzengebilden sich vorfindet, so darf es vielleicht überhaupt als Charakteristikum pflanzlicher Produkte bezeichnet werden, dessen Vorhandensein auch in fossilen Resten zum Nachweise der vegetabilischen Abstammung derselben dienen kann.

Neue Identitätsreaktionen des Guajakols sind nach Guérin[4]) die folgenden: Wässerige Lösungen desselben geben bei Zusatz einer 1—2%igen Chromsäurelösung Braunfärbung und einen bräunlichen Niederschlag. Fügt man einer wässerigen Guajakollösung 1 oder 2% Jodsäure zu, so färbt sich dieselbe orangebraun und es bildet sich ein kermesfarbiger Niederschlag.

Bei der Einwirkung von *Salpetersäure auf den Monomethyläther des Orcins* unter Anwendung von 1 Mol. auf 1 Mol. erhielten Henrich und Nachtigall[5]) zwei Nitro-orcinmonomethyläther, den flüchtigen α-Mononitroorcinmonomethyläther und die nicht flüchtige β-Verbindung. Ersterer $\begin{matrix}(3)\,CH_3 \\ (5)\,CH_3O\end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix}OH\,(1) \\ NO_2\,(2)\end{matrix}$ kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, gelben, büschelförmig vereinigten Nädelchen, die bei 104—106° schmelzen. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige β-Mononitroorcinmonomethyläther $\begin{matrix}(3)\,CH_3 \\ (5)\,CH_3O\end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix}OH\,(1) \\ NO_2\,(4)\end{matrix}$ kristallisiert aus Benzol-Ligroïn in braungelben Kriställchen vom Schmp. 129—131° und ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol, Äther und Chloroform.

Studien über die Phenoläther; von H. Thoms[6]). Verf. berichtete zunächst über die Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydroasaron und Dihydromethyleugenol. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther wurden von verschiedenen Forschern

1) Apoth.-Ztg. 1903, 321. 2) Monatsh. f. Chem. 1903, 67.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 4324. 4) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVII, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1903, 184.
5) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 889. 6) Ebenda 854.

Chinonbildungen beobachtet. So auch von Ciamician und Silber bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydroasaron. Ändert man aber die Versuchsbedingungen dahin ab, daß man die Lösung des Dihydroasarons in Eisessig mit 45 %iger Salpetersäure auf etwa 50° erwärmt und dann schnell abkühlt, so tritt die Bildung des Chinons fast ganz zurück, während in reichlicher Menge ein Nitroderivat entsteht. Unter diesen Bedingungen eliminiert die Salpetersäure aus dem Molekül des Dihydroasarons eine Methoxylgruppe, an deren Stelle eine Nitrogruppe eintritt. Das erhaltene Nitroprodukt kristallisiert aus verdünntem Weingeist in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 64°. Es wurde charakterisiert als (1)-Propyl-(2,5)-dimethoxy-(4)-nitrobenzol $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(NO_2)$. Es läßt sich durch Aluminiumamalgam gut reduzieren; das so entstandene Propyldimethoxyamidobenzol $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(NH_2)$ bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. Das durch Nitrieren nach Ciamician erhaltene Chinon bildet einen in gelben Blättchen vom Schmp. 111° kristallisierenden Körper der Zusammensetzung $C_6H_2(C_3H_7)(O_2)(OCH_3)$. Durch schweflige Säure läßt sich daraus das Hydrochinon $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_2(OCH_3)$ in Form farbloser Nadeln erhalten. Nitrodihydromethyleugenol ist isomer mit dem aus dem Dihydroasaron erhaltenen Nitrokörper. Bei seiner Bildung findet keine Abspaltung von Methoxyl statt, sondern der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe. Es bildet derbe gelblichweiße Prismen vom Schmp. 81—82° und läßt sich durch Aluminiumamalgam leicht in das Amidoderivat überführen.

c. Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Neue Derivate des Saccharins mit Ammoniakverbindungen. Die neuen Ammoniakderivate des Saccharins, welche gegenüber den bekannten Salzen keinerlei metallischen Geschmack u. s. w. aufweisen, sich ferner durch bessere Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnen, sich daher vorzüglich zur Herstellung flüssiger Süßmittel u. s. w. eignen, werden durch Einwirkung des Saccharins auf Mono-, Di-, Trimethylamin, Äthyl-, Diäthyl-, Triäthylamin erhalten. Zum Beispiel wird 1 Mol. Saccharin in wässeriger Lösung mit 1 Mol. Monomethylamin in Reaktion gebracht; die sofort entstandene Doppelverbindung scheidet sich beim Einengen der Flüssigkeit unter vermindertem Drucke als weiße, kristallinische Masse ab, die beim Umkristallisieren aus starkem Alkohol hexagonale, dicke, farblose, durchsichtige und glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 156,5—157° C. liefert und der Formel $C_6H_4<{CO \atop SO_2}>NH \cdot NH_2CH_3$ entspricht. Das Salz löst sich zu 100 Teilen in 80 Teilen Wasser von 12° C., ist ferner in Alkohol in der Hitze zu gleichen Teilen, in der Kälte in der 4fachen Menge löslich, unlöslich hingegen in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Xylol. Das Diäthylaminsalz des Saccharins (aus molekularen Mengen) bildet beim Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit unter vermindertem

Drucke zunächst einen dicken, klaren Sirup. Aus einer alkoholischen Lösung scheiden sich beim langsamen Abkühlen voluminöse, dicke, hexagonale Kristalle vom Schmelzpunkt 75—80° C. ab (getrocknet über Schwefelsäure). Auch dieses der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>NH \cdot NH(C_2H_5)_2$ entsprechende Salz ist in Wasser äußerst leicht löslich, indem 20—25 Teile Wasser 100 Teile desselben aufzulösen vermögen. Franz. Pat. 322096. Givaudan [1]).

Verbindungen und Derivate des Orthoform-neu hat A. Einhorn [2]) dargestellt und beschrieben. Von den Salzen des p-Oxy-m-amidobenzoesäuremethylesters schmilzt das Hydrochlorat bei 225°, das Hydrobromat bei 232°, beide unter Zersetzung. Nitrat und Sulfat wurden ebenfalls kristallinisch erhalten. *Orthoform-neu-Sublimat* $C_8H_9NO_3 \cdot HgCl_2$ kristallisiert in bei 165° schmelzenden gelben Nadeln. Das Sublimatdoppelsalz $C_8H_9NO_3 . HCl . HgCl_2 + H_2O$ bildet rötliche, bei 185° schmelzende Nadeln. *Antipyrin-Orthoform-neu* kristallisiert aus Essigäther in farblosen, bei 93° schmelzenden Kristallen, wenn man die Komponenten im berechneten Verhältnis in Essigäther auflöst und die Lösung der Ruhe überläßt. *Salipyrin-Orthoform* erhält man durch Schmelzen von 1 g Antipyrin, 0,4 g Salicylsäure und 0,9 g Orthoform bei 140 bis 160°. Aus Toluol kristallisiert das Salz in gelblichen, bei 76° schmelzenden Tafeln. Orthoform-neu gibt mit den gleichen Komponenten Nadeln, die bei 75—77° schmelzen. *Tolypyrin-Orthoform*, durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 140° erhalten, kristallisiert aus Essigäther in bei etwa 86° schmelzenden Prismen. Orthoform-neu gibt bei 79—80° schmelzende Tafeln. *Pyramidon-Orthoform*, durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 130—140° erhalten, kristallisiert aus Toluol in gelblichen, bei 76° schmelzenden Tafeln. Orthoform-neu gibt bei 65—66° schmelzende Prismen. Bezüglich der zahlreichen anderen vom Verfasser dargestellten und beschriebenen Verbindungen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Benzoesäureester des Methylendiguajakols und seine Darstellung. Das Verfahren zur Darstellung des Benzoesäureesters des Methylendiguajakols besteht darin, daß man Formaldehydgas durch eine erhitzte Lösung eines Gemisches aus Benzoesäure, Guajakol und Phosphoroxychlorid, das vorher in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird, leitet und danach das sich ergebende Produkt aus der Mutterlauge isoliert und wäscht. Der erhaltene neue Benzoesäureester ist eine beständige Verbindung, welche die Benzoesäure an das Diguajakolderivat des Methans chemisch gebunden enthält. Er ist ein amorphes Pulver von erbsengrüner Farbe und besitzt die Formel $C_{24}H_{18}O_4$, er schmilzt bei etwa 54° C., ist unlöslich in Wasser und löslich in Essigsäure, Äther und heißem Äthylalkohol. Amer. Pat. 721924. S. L. Summers, Philadelphia, Pa. [3]).

1) Chem.-Ztg. 1903, 206. 2) Liebigs Annal. 1902, 325, Heft 5; d. Pharm. Ztg. 1903, 110. 3) d. Chem.-Ztg. 1903, 373.

Natrium lygosinatum; von Julius Orient[1]). 2 Moleküle Salicylaldehyd werden mit einem Molekül Aceton unter Verwendung von sehr starker Natronlauge kondensiert. Es entsteht das in prachtvoll metallisch grünglänzenden Prismen krystallisierende Natrium lygosinatum, das Diorthokumarketon-Natrium, oder, besser gesagt, das Diorthooxydibenzalaceton-Natrium von der Formel: $NaOC_6H_4CH:CH \cdot CO \cdot CH:CHC_6H_4ONa + 7H_2O$. Die auf dem Filter gesammelten Kristalle werden nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol nochmals aus 60 %igem Alkohol umkristallisiert und schließlich bei gelinder Wärme getrocknet. Das Natrium lygosinatum bildet metallgrün glänzende Prismen, die diamagnetische Eigenschaften haben. Beim Pulverisieren reizt es zum Niesen. 100 Tl. Wasser lösen bei 18,4° C. 6,1 Teile; die Lösung ist rot und reagiert schwach alkalisch. Alkohol löst etwa 1 %, Glyzerin etwa 14 %. Beim Verbrennen entsteht erst ein zimtartiger, aromatischer Geruch, dann ein weißer nach Phenol riechender Rauch, zurück bleiben 24,3 % Na_2CO_3. Aus der wässerigen Lösung des Natrium lygosinatum fällen verdünnte Säuren einen sich leicht absetzenden, aus Lygosin bestehenden, gelben kristallinischen Niederschlag, der in verdünnter Natronlauge wieder löslich ist. Dauert die Kristallisation des Natrium lygosinatum längere Zeit, so verwandelt die Kohlensäure der Luft das Präparat in das nadelförmige, rote Mononatriumlygosinat, wobei sich Natriumkarbonat bildet: $2NaOC_6H_4CH : CH \cdot CO \cdot CH : CHC_6H_4ONa + H_2O + CO_2$ $= 2HOC_6H_4CH : CH - CO - CH : CHC_6H_4ONa + Na_2CO_3$. Das Natrium lygosinatum muß beim Glühen 24,3 % Natriumkarbonat hinterlassen. Ist der Rückstand größer, so war das Präparat mit Natriumkarbonat verunreinigt, ist er aber geringer, so könnte Mononatriumlygosinat zugegen sein. Nach S. Jakabhazy ist das Natr. lygosinat. ein starkes Antiseptikum und gärungshemmendes Mittel. Es wirkt nicht ätzend und tötet in 5 %iger Lösung Gonokokken.

Natürliche und synthetische Salicylsäure sind sowohl bezüglich ihrer Wirkung, wie auch in ihrer Kristallform nicht identisch, wie H. Cone[2]) auf Grund eigener Versuche und der in amerikanischen Hospitälern gemachten Erfahrungen glaubt nachweisen zu können. Verf. legt dar, daß die bei der Darreichung von Salicylsäure häufig beobachteten Nebenwirkungen auf Verunreinigungen der synthetischen Salicylsäure zurückzuführen seien, welche der natürlichen, aus Wintergrünöl oder dem Öl der Zuckerbirke gewonnenen Säure völlig fehlen müssen, da bei Anwendung dieser oder des Wintergrünöls solche Nebenerscheinungen nicht beobachtet wurden. Eine Unterscheidung des natürlichen Wintergrünöles vom synthetischen Methylsalicylat ist nach den Beobachtungen des Verf.s in erster Linie durch die Untersuchung der Kristallform der durch Verseifung des Öles gewonnenen freien Säure zu erreichen. Die natürliche

1) Pharm. Post 1903, 101.
2) Amer. Journ. Pharm. 1903, 9; d. Pharm. Ztg. 1903, 894.

Salicylsäure bildet große, undurchsichtige, rechtwinklige, prismatische Blättchen, die synthetische dagegen zugespitzte Kristalle von einem im ganzen verschiedenen Aussehen.

Zur Bestimmung der Salicylsäure hat S. Harvey[1]) von allen bekannten Methoden die kolorimetrische mit Eisensalzen immer noch als die brauchbarste befunden. Statt Eisenchlorid ist jedoch eine 1 %ige Lösung von Eisenalaun, welche durch 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure haltbar wird, vorzuziehen. Von dieser Lösung werden zum Versuch 1—2 ccm angewendet. Die Isolierung der Salicylsäure geschieht durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Äther, wobei ein zweimaliges Ausschütteln genügt. Die Salicylsäure wird der ätherischen Lösung durch eine genau gemessene Menge $^1/_{10}$- oder $^1/_2$-Normallauge entzogen, der wässerige Auszug genau neutralisiert, zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und kolorimetrisch untersucht. Die Lösung darf nicht mehr als 1 mg Salicylsäure in 100 ccm enthalten, damit der Farbenvergleich zuverlässig ist. Neutrale Alkalisalze stören die Farbenreaktion nicht, sehr deutlich dagegen solche der Erdalkalien, so daß unbedingt destilliertes Wasser zu den Verdünnungen zu nehmen ist.

Kapillaranalytischer Salicylsäurenachweis mittels Eisenchlorid. Zum Nachweis, auch der geringsten, für die Praxis überhaupt in Frage kommenden Salicylsäuremengen empfiehlt Ph. Merl[2]), in das abgehobene Äther- und Petroläthergemisch, welches zur Ausschüttelung diente, schmale, vorher mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung getränkte Filtrierpapierstreifen einzuhängen. In kurzer Zeit entstehen an den aus der Lösung ragenden Enden der Papierstreifen Zonen, deren violetter Farbenton rasch zunimmt.

Über die Zersetzung von Salicylsäure durch Schimmelpilze; von F. E. Lott[3]). Eine Salicylsäurelösung (0,08663 g : 1000 g), die 1892 hergestellt worden war, zeigte im Juni 1902 Kolonien von Schimmelpilzen. Die Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, die Salicylsäure war nicht mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde von den Schimmelpilzen abgegossen und eine neue Salicylsäurelösung von der halben Stärke der obigen hinzugefügt. Die Mischung wurde täglich auf Salicylsäure geprüft, nach 6 Wochen war Salicylsäure nicht mehr nachweisbar, sie war allmählich verschwunden. Verf. nahm nun eine Lösung von 0,043315 g Salicylsäure im Liter und verteilte sie auf vier Flaschen: 1. Lösung allein. Nach 16 Tagen erschienen Schimmelpilze. Die Lösung wurde filtriert; sie zeigte nach 12 Tagen noch Salicylsäure. 2. Lösung mit 2 Tropfen Eisenchloridlösung. Die violette Farbe veränderte sich innerhalb 17 Tagen nicht, alsdann erschien eine Kolonie von Schimmelpilzen. Die Lösung wurde filtriert; sie zeigte nach weiteren 12 Tagen noch Salicylsäure. 3. Lösung von Schimmelpilzen vom 1. Versuch. Nach 22 Tagen noch Spuren von Salicylsäure. 4. Lösung mit Schimmelpilzen vom 1. Versuch mit 2 Tropfen

1) The Analyst. 28, 1903, Jan. 2; d. Chem. Centralbl. 1903, II, 398.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 624. 3) Chem.-Ztg. 1903, 250.

Eisenchloridlösung. Nach 16 Tagen verschwand die violette Farbe. Verf. zieht hieraus den Schluß, daß gewisse Schimmelpilze Salicylsäure zersetzen, und zwar schneller, wenn etwas Eisenchloridlösung hinzugefügt wird.

Das der Formel $(C_6H_4(OH)COO)_2Hg$ entsprechende *Quecksilbersalicylat* erhält man nach Buroni [1]) durch Versetzen einer Lösung von 16 T. Natriumsalicylat in 50 T. Wasser mit einer Lösung von 16 T. Quecksilberacetat in 50 T. Wasser, nach dem Ansäuern mit Essigsäure. Es stellt ein weißes Pulver dar, welches in kaltem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich leicht in Salicylsäure und Oxymercurobenzoësäureanhydrid zersetzt.

Darstellung von Salzen der Acetylsalicylsäure. Feste Alkalisalze werden erhalten, wenn man Acetylsalicylsäure in einem Alkohol, Äther, Ester, Aceton, Kohlenwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid oder Chloroform, oder auch in einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel auflöst oder suspendiert, danach durch Zusatz einer Lösung von Ätzkali oder Alkalialkoholat in einem oder mehreren der obigen Lösungs- oder Suspensionsmittel neutralisiert und schließlich das Alkalisalz durch weiteren Zusatz von Äther oder einer anderen Flüssigkeit, die eine analoge Fällungswirkung hat, niederschlägt. Die erhaltenen Salze sind in Wasser löslich und dürfen nicht die charakteristische Reaktion der Salicylsäure mit Eisenchlorid geben. Anderenfalls werden sie in Alkohol gelöst und wieder mit Äther gefällt. Engl. Pat. 15517. Chem. Fabrik v. Heyden, A.-G., Radebeul [2]).

Zur Prüfung von Aspirin. Bei der Prüfung des Aspirins spielte bekanntlich bisher der Schmelzpunkt eine nicht unwesentliche Rolle. Goldmann gab denselben seinerzeit zu 135° an und diese Angabe ist auch in die pharmazeutischen Handbücher übergegangen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Zahl nur bedingungsweise richtig ist, denn wie von Utz und in letzter Zeit von W. de Waal [3]) gefunden worden ist, weichen die Handelspräparate von Acetylsalicylsäure bezüglich ihres Schmelzpunktes sehr von einander ab. Der Beginn der Schmelzung und deren Ende lagen bei verschiedenen Mustern zwischen 130° und 143°. Diese Abweichungen, die man bisher auf ungenügende Trockenheit der Präparate oder auf den Einschluß der zum Umkristallisieren benutzten Flüssigkeit zurückgeführt hat, lassen sich nach de Waal viel leichter erklären: sie rühren von einer Zersetzung des Aspirins her. Erhitzt man durchaus reines Aspirin nur 10 Minuten lang auf 130°, so riecht dasselbe stark nach Essigsäure und gibt eine deutliche Reaktion auf freie Salicylsäure. Die Schmelzpunktbestimmung hat demnach in diesem Falle keinen Zweck, es sei denn, daß man ein Minimum und Maximum der Schmelztemperatur festsetzen wollte. Dagegen ist an der von Goldmann aufgestellten Forderung der

1) Gaz. chim. ital. 32, II, 311. 2) Chem.-Ztg. 1903, 1156.
3) Pharm. Weekbl. 1902, No. 50; d. Pharm. Ztg. 1903, 66.

Abwesenheit freier Salicylsäure festzuhalten. Man kann die etwaige Menge derselben leicht titrimetrisch ermitteln. Kocht man z. B. 0,36 g Aspirin (= 2 Moleküle in Milligrammen) mit 5 ccm Normalnatronlauge, dann werden durch ein absolut reines Präparat nur 4 ccm Lauge gebunden. Was etwa mehr gebunden wird, kommt auf freie Salicylsäure. Man titriert am besten mit $^1/_{10}$-Säure unter Anwendung von Phenolphtaleïn zurück und kann auf jedes Kubikzentimeter zuviel gebrauchter $^1/_{10}$-Säure 0,7 % freier Salicylsäure rechnen. Neben den bisher bekannt gewordenen Verunreinigungen des Aspirins fand de Waal auch noch geringe Mengen Schwefelsäure. In dem Filtrat von 0,1 g Aspirin und 10 ccm Wasser darf Baryumchlorid keine deutliche Trübung hervorbringen.

Acetylsalicylsäure-Methylester. Berlioz[1]) hat mit dem von Huchard und Amhard dargestellten Acetylsalicylsäure-Methylester bei Rheumatismuskranken sehr gute Erfahrungen gemacht. Der Ester ist nach der Formel $C_6H_4<^{COOCH_3}_{OOOCH_3}$ zusammengesetzt, stellt bei 48° schmelzende, geruchlose Kristalle vor, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Glyzerin, Chloroform und Ölen löslich sind. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Salicylsäure-Methylester und Essigsäure, durch verdünnte Säuren wird er nicht zersetzt, hingegen wird er durch Alkalien leicht verseift. Das Präparat wurde bei Rheumatismuskranken in Mengen von täglich 5—8 g angewandt mit dem gleichen Erfolge wie Natriumsalicylat, ohne daß irgend welche unangenehmen Nebenwirkungen eintraten. Namentlich wurde es von Patienten mit sehr angegriffenem Magen, bei denen Natriumsalicylat nicht angewendet werden konnte, ohne alle Beschwerden vertragen.

Verwendung des Salicylsäurebenzylesters als Fixateur in der Parfümerie. Es hat sich herausgestellt, daß der Salicylsäurebenzylester sich als Fixateur in der Parfümerie verwenden läßt, da er die Eigenschaft besitzt, selbst bei Zusatz sehr kleiner Mengen zu Mischungen künstlicher oder natürlicher Riechstoffe, deren Riechkraft erheblich zu verstärken und gegen zu rasches Verfliegen zu schützen. Diese Wirkung beruht darauf, daß der in konzentrierter Form geruchlose Salicylsäurebenzylester in genügender Verdünnung einen zwar schwachen, aber wegen der Schwerflüchtigkeit des Esters äußerst anhaftenden Geruch entwickelt und zugleich die anderen in der Riechstoffmischung enthaltenen Duftkörper am zu raschen Verdunsten verhindert und somit festhält. Beispielsweise erhielt man durch Zusatz von 10 g Salicylsäurebenzylester zu 10 kg der Extraits: Eßbouquets, Bouquet Springflowers u. s. w. eine wesentliche Fixierung dieser Parfüme. D. R.-P. 144002. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin[2]).

Über Salibromin. Das Salibromin $C_6H_2Br_2\langle^{COOCH_3}_{OH}$ ist ein weißes, fettiges, geschmackloses Pulver von schwachem Geruch,

1) L'Union pharm. 1903, 97. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 744.

das in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkalien löslich ist. Es enthält 44,5 % Salicylsäure und 51,6 % Brom. Es wird als fäulniswidriges Mittel bei Rheumatismus und bei Fieber angewandt in Einzeldosen von 0,5 g, täglich 2—5 g[1]).

Der mikroskopische Nachweis des Cyanquecksilbers und Nirvanins (Diäthylglykokoll-p-amido-o-Oxybenzoesäuremethylester) läßt sich nach Denigès[2]) auf folgende Beobachtung gründen: Wenn man eine Lösung von je 1 g Nirvanin und Chlornatrium in 50 ccm Wasser zu einer Lösung von 0,2 g Quecksilbercyanid in 50 ccm Wasser gibt, so bildet sich ein Niederschlag aus langen, filzig verwickelten oder zu Bündeln geordneten Kristallnadeln. Arbeitet man mit konzentrierteren Lösungen, so kann das Chlornatrium auch fortbleiben. Ebenso wie letzteres unterstützen auch die Chlor- und Bromalkalien und alkalischen Erden die Bildung des Chlor-Cyan-Quecksilber-Nirvanins. Auch andere Quecksilbersalze geben mit Nirvanin Niederschläge, doch sind dieselben nicht so charakteristisch wie der durch Quecksilbercyanid hervorgerufene. Will man Nirvanin also identifizieren, so mischt man einen Tropfen einer 1 %igen Nirvaninlösung mit 1 Tropfen der oben genannten Chlornatriumquecksilbercyanidlösung und fügt 10 g Wasser zu. Es bildet sich nach dem Agitieren sofort der charakteristische Niederschlag, der unter dem Mikroskop lange Nadeln erkennen läßt. Umgekehrt kann man auf Grund dieser Reaktion natürlich auch Quecksilbercyanid nachweisen.

Über Bromderivate der Paraoxybenzoësäure; von E. Comanducci und F. Marcello[3]). Verff. haben auf Veranlassung von Piutti die Einwirkung des Broms auf Paraoxybenzoësäure studiert. Man kennt zwei Bromderivate $C_6H_3Br(OH)COOH$ und $C_6H_2Br_2(OH)COOH$. Das erstere wurde von Paul dargestellt durch Oxydation einer verdünnten alkalischen Chloroformlösung von Monobromparaoxybenzaldehyd mit einer äquimolekularen Menge $KMnO_4$. Die Verff. dagegen stellten sie direkt dar, indem sie Bromdämpfe unter einer hermetisch verschlossenen Glasglocke auf Paraoxybenzoësäure einwirken ließen und dieser Lösung nach und nach eine ätherische kalte Lösung von gleichen Mengen Brom und Paraoxybenzoësäure hinzufügten. Die Monobromparaoxybenzoësäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, ziemlich löslich in heißem Chloroform und heißem Benzin, sehr wenig dagegen in kaltem Chloroform und kaltem Benzin. Aus diesen kristallisiert es in leuchtenden Nadeln, welche bei 155° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Paul fand den Schmelzpunkt seiner Säure bei 148° und während er sein Salz anhydrisch fand, fanden Verff., daß ihre Säure 1 Mol. H_2O enthält, das sie bei 110° verliert. Die Dibromparaoxybenzoësäure erhielt Baldiano, der sie zuerst dargestellt hat, durch Destillation von

---

1) Bull. d. Scienc. pharm. 1903, Juni.
2) Rép. de Pharm. 1903, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1903, 733.
3) Bollet. Chimic. farmazeut., Juni 1903.

dibromanissaurem Natrium mit CaO, Aufnahme des Rückstandes mit kochendem Wasser und Fällung mit HCl. Die Verff. dagegen stellten die Säure direkt dar, indem sie 1 Mol. Paraoxybenzoësäure mit 2 Mol. Brom zwanzig Tage lang unter einer Glasglocke aufeinander einwirken ließen. Sie erhielten so ein bei 264° schmelzbares weißes Pulver. Dasselbe Produkt erhielten Verff. auch durch Mischen von 2 Mol. Brom mit 1 Mol. in Essigsäure gelöster Paraoxybenzoësäure. Es bildet sich ein weißer kristallinischer Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und über CaO aufbewahrt wird. Die Dibromparaoxybenzoësäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, fast unlöslich in Wasser, Benzin, Essigsäure. Sie kristallisiert aus wässerigem Alkohol in prismatischen, weißen, bei 266° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorür einen rötlichgelben Niederschlag, mit Kalkwasser keine Fällung.

Quantitative Bestimmung der Gerbsäure durch Ferrisalze; von Ruoß [1]). Die zur Zeit üblichen Methoden für diese für die Technik sehr wichtige Bestimmung sind mehr oder minder mangelhaft. Zur Unterscheidung von Gerbsäure und Gallussäure empfiehlt Verf. folgendes Reagens: 1. Eine Ferrisalzlösung, welche 20 g Ferrisulfat in 1 Liter enthält; 2. eine Sodalösung mit 28 g kristallisierter Soda in 1 Liter; 3. Essigsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,04, welche 5 g Natriumtartrat in 1 Liter enthält. Vor der Ausführung des Versuches muß die Gerbsäurelösung so weit verdünnt werden, daß sie auf tropfenweisen Zusatz der Ferrisalzlösung in einem Reagensglase von etwa 2 cm Durchmesser noch eben durchsichtig ist. 10 ccm der entsprechend verdünnten Gerbsäurelösung versetzt man mit 2—5 Tropfen der Ferrisalzlösung, fügt ebensoviel Sodalösung und 4—10 Tropfen der tartrathaltigen Essigsäure hinzu. Nach dem Umschütteln entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher auch beim Erhitzen nicht verschwindet. Gallussäure gibt bei analoger Behandlung keinen Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure sind erforderlich: 1. Eine n/2 Sodalösung; 2. eine Ferrisulfatlösung, welche nicht unter 50 g Ferrisulfat in 1 Liter enthält; 3. eine Normal-Essigsäure mit 5 g Natriumtartrat in 1 Liter. — Die Ferrisulfatlösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Der Gerbsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung soll nicht mehr als 0,4 % betragen. 50 ccm der entsprechend verdünnten Gerbsäurelösung versetzt man in einem 250 ccm-Kolben zuerst mit 10 ccm Sodalösung und hierauf mit ebensoviel Ferrisulfatlösung, schüttelt um und gibt sofort 25 ccm der natriumtartrathaltigen Essigsäure hinzu. Nach kräftigem Umschütteln wird der Kolbeninhalt erhitzt, 1 Minute lang in lebhaftem Sieden erhalten und hierauf filtriert. Man wäscht den Niederschlag solange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat frei von Eisen ist, und glüht nach dem Trocknen. Aus dem Ge-

1) Ztschr. analyt. Chem. 1902, 41. 717.

wichte des erhaltenen Eisenoxyds ergibt sich der Gerbsäuregehalt durch Multiplikation mit 4,024.

Zur Bestimmung des Tannins benutzte Crouzel[1]) die Fällung mit Analgesin (Dimethylphenylpyrazolon), das man zu der wässerigen Lösung des tanninhaltigen Körpers hinzugibt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Menge des verwendeten Analgesins ist der des gefällten Tannins gleich. Läßt sich das Ende der Reaktion schwer erkennen, so setzt man einen Überschuß an Analgesin und die doppelte Menge Natriumbikarbonat zu; es scheidet sich dann ein klumpiger Niederschlag aus, der auf gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet und gewogen wird. Analgesintannat ist ein braungelbes Produkt von der Konsistenz einer Pillenmasse, erhärtet an der Luft und hat dann harzartigen Bruch.

Zur volumetrischen Bestimmung des Gerbstoffes kann man nach Thompson[2]) die Eigenschaft desselben benutzen, in alkalischer Lösung sehr rasch Sauerstoff zu absorbieren. Den nötigen nascierenden Sauerstoff entwickelt Verf. aus Wasserstoffperoxyd in konzentrierter alkalischer Lösung unter Zugabe von reinem Bleiperoxyd, das aus reiner Mennige mit Salpetersäure hergestellt ist. Die Gegenwart des Tannins hindert die vollständige Zersetzung des Wasserstoffperoxydes nicht. Das Tannin wird durch 90 %igen Alkohol von anorganischen und Pektinsubstanzen befreit; bei Gerbhölzern oder -Extrakten verwendet man besser 90 %igen gereinigten Methylalkohol. Die Menge des Tannins berechnet man aus der Differenz der Sauerstoffmengen, die ein bestimmtes Volumen Wasserstoffperoxyd allein oder in Gegenwart einer bestimmten Menge mit Alkohol gereinigten Gerbstoffes entwickelt. 0,1 g chemisch reines, wasserfreies Tannin absorbiert 20 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Gerbsäure gründet P. Feldmann[3]) auf die von ihm durch zahlreiche Versuche bewiesene Tatsache, daß sich Gerbsäure ebenso durch Chlorkalklösung bezw. unterchlorige Säure titrieren läßt, wie man dies bei gleichzeitiger Anwendung von Indigo mit Hilfe von Kaliumpermanganat schon seit langem tut. Die Methode eignet sich voraussichtlich auch für die Untersuchung von Nahrungsmitteln, denn weder Zucker, noch Glyzerin oder Alkohol beeinflussen das Resultat.

Zur Darstellung eines festen, in kaltem Wasser löslichen Tanninextraktes behandelt man nach Klenk[4]) die rohe Tanninlösung zunächst mit Aluminiumsulfat und dann mit Natriumbisulfit, erhitzt im geschlossenen Gefäße auf 120 bis 130° C. und konzentriert die Flüssigkeit im Vakuum und läßt abkühlen. Man erhält so ein dunkelgefärbtes, in kaltem Wasser mit saurer Reaktion lösliches Tanninextrakt, das etwa 68 bis 70 % Tannin, 22 %

---

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 174. 2) Ebenda 1085.
3) Pharm. Ztg. 1903, 255. 4) Chem.-Ztg. 1903, 818.

Waser und geringe Mengen von Natriumsulfat, Natriumsulfit und Calciumsulfat enthält.

Vergleichende Reaktionstabelle über Honthin, Tannalbin, Tannigen und Tannoform; von J. Mindes[1]).

Tannobromin ist ein alkohollösliches Bromokollpräparat, welches nach dem D. R.-P. 125305 der Act.-Ges. f. Anilin-Fabrikation in Berlin durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dibromtannin erhalten wird. Es bildet ein rötlich- oder gelblichgraues Pulver, das gegen 25 % Brom enthält und wie Bromokoll wirkt. Tannobromin löst sich nur wenig in Wasser, dagegen leicht in alkalischen Flüssigkeiten. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt[2]).

Über die Synthese der Syringasäure und über Methylgallussäure berichten Graebe und Martz[3]). Wird Gallussäure, die in drei Molekülen Ätznatron gelöst ist, mit Dimethylsulfat geschüttelt oder erwärmt, so wird sie in ein Gemenge von Monomethylgallussäure $C_7H_5(CH_3)O_5$ und Trimethylgallussäure $C_7H_3(CH_3)_3O_5$ übergeführt. Die Methylgallussäure ist in heißem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem; sie schmilzt bei 240°. — Aus der Trimethylgallussäure wurde durch partielle Entmethylierung, indem sie mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure anderthalb Stunden lang in geschlossener Röhre im Wasserbade erhitzt wurde, die Dimethylgallussäure $C_7H_4(CH_3)_2O_5$ erhalten. Durch Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten kristallisiert sie in bei 202° schmelzenden Nadeln. Sie ist identisch mit der von Körner aus dem Syringin erhaltenen Syringasäure.

Die *Konstitution der Ellagsäure* entspricht nach Graebe[4]) folgender Formel:

```
              CO    O
              |     |
              |     |  OH
         /----\     /----\
     HO<       >---<      >OH
         \----/     \----/
     OH       |     |
              |     |
              O     CO
```

Die Bildung der Säure durch Oxydation der Gallussäure wie auch ihr Verhalten entspricht dieser Formel. Die Bildung von Fluoren beim Erhitzen der Ellagsäure mit Zinkstaub erklärt sich aus der Tatsache, daß auch das Biphenylmethylolid beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren liefert.

Darstellung von Ellagsäure. Ein aus Ellagsäure enthaltenden gerbstoffhaltigen Rohstoffen erhaltener wässeriger Auszug wird auf die Dichte von etwa 1,2 eingekocht, wobei alle Ellagsäure aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand übergeht und sich in

1) Pharm. Post 1902, No. 50. 2) Pharm. Centralb. 1903, 849.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36. 215. 4) Chem.-Ztg. 1903, 129.

dieser Form vollständig ausscheidet. Dasselbe Ziel erreicht man, wenn man den wässerigen Auszug der Rohstoffe anhaltend kocht, wobei alle Ellagsäure sich in kristallinischem Zustande ausscheidet und dann die Säure von der Flüssigkeit trennt. (D. R.-P. No. 137033 und 137034 von Dr. Ad. Heinemann[1]) in Eberswalde.) (Die Ellagsäure wird unter dem Namen *Gallogen* als Darmadstringens empfohlen.)

d. Aminbasen.

Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel berichtete F. Ullmann[2]). *Einwirkung auf aromatische Amine.* Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaktion derart, daß 2 Mol. Amin mit 1 Mol. Dimethylsulfat in Reaktion treten nach folgender Gleichung: $(CH_3)_2SO_4 + 2R.NH_2 = R.NH_2.CH_3HSO_4 + R.NHCH_3$. Es entsteht also das methylschwefelsaure primäre Amin und die entsprechende sekundäre Base. Daneben bilden sich geringe Mengen tertiärer Base. Erhitzt man dagegen primäre Basen, wie z. B. Nitroanilin mit Dimethylsulfat auf höhere Temperatur, so lassen sich nach Belieben die entsprechenden sekundären oder tertiären Basen erhalten. Es wurde so u. a. die Alkylierung von Anilin, o- und p-Toluidin, Mesidin, p-Nitroanilin etc. ausgeführt. *Einwirkung auf Phenole.* Ganz besonders geeignet ist Dimethylsulfat für die Alkylierung der Phenole. Es genügt gewöhnlich kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat, um in den meisten Fällen eine fast quantitative Alkylierung zu bewirken. Es wurden Phenol, o- und p-Nitrophenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol in der Weise alkyliert. *Einwirkung auf aromatische Sulfonsäuren.* Dieselben lassen sich in Form ihrer Natriumsalze durch Dimethylsulfat gut in die entsprechenden Methylester überführen. Das Verfahren ist einfacher und verläuft rascher, als die bisher gebräuchliche Umsetzung des Sulfonsäurechlorides mit Methylalkohol.

Zum Nachweis von Anilin, o- und p-Toluidin gaben Biehringer und Busch[3]) ein Verfahren an: Man kocht die schwach salzsaure Lösung der Basen mit einigen Tropfen Eisenchlorid auf, wobei Anilin und o-Toluidin einen aus blauen oder blaugrünlichen Flocken bestehenden Niederschlag geben, während p-Toluidin sofort eine intensiv bordeauxrote Farbe erzeugt, die dauernd unverändert haltbar ist. Diese rote Farbe ist noch zu erkennen, wenn 1 g p-Toluidin in 3 Liter schwach salzsaurem Wasser gelöst ist. Zur Unterscheidung zwischen Anilin und o-Toluidin bedient man sich des Rosenstiehlschen Verfahrens. Man setzt zu einer aus gleichen Volumen Wasser und Äther bestehenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen des Gemisches, schüttelt tüchtig um und setzt einige Tropfen klarer Chlorkalklösung zu. Das Wasser zeigt eine braunviolette Färbung, da sich die violette des Anilins mit einer braunen,

1) Pharm. Ztg. 1903, 88. 2) Lieb. Ann. d. Chem. 1903, 327, 104.
3) Chem.-Ztg. 1902, 1128.

durch das o-Toluidin hervorgerufenen, mischt. Das p-Toluidin gibt keine Färbung. Bei kräftigem Durchschütteln wird die braune Farbe vom Äther aufgenommen, während dann das Wasser die reine Anilinfärbung zeigt. Hebt man nun den Äther ab und schüttelt ihn mit Wasser, das mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, so entsteht bei Anwesenheit von o-Toluidin eine blaurote, an Permanganatlösung erinnernde, beständige Färbung. Reines Anilin aus Sulfat gibt keine Spur dieser Färbung.

Ein neues Chlorwasserstoffsalz des Anilins von der Zusammensetzung $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot HCl$ scheidet sich nach Seliwanow[1]) beim Verdunsten einer Lösung von Anilin in der wässerigen Lösung des gewöhnlichen salzsauren Anilins in langen farblosen Nadeln aus. Auch in alkoholischen und anderen Lösungen bildet sich dieses Salz, wenn das Anilin in großem Überschusse vorhanden ist. Das neue Salz ist in Wasser leicht löslich; an der Luft und über Schwefelsäure verwittert es unter Zurücklassung eines feinen Pulvers des gewöhnlichen $C_6H_5NH_2 . HCl$. Versuche zur Darstellung solcher anormalen Salze des Anilins mit anderen Säuren blieben erfolglos.

Verbindungen von Anilinsulfit mit Aldehyden beschrieb C. Speroni[2]). Önanthol und neutrales Anilinsulfit H_2SO_3, $2C_6H_7N$, $C_7H_{14}O$. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Anilinsulfit mit Önanthol, so scheidet sich die Verbindung als langsam erstarrendes Öl aus. Trocknen und Waschen mit Äther liefert ein weißes Krystallpulver. Önanthol und Anilinanhydrosulfit SO_2, $2C_6H_7N$, $C_7H_{14}O$. Man übersättigt Anilin in ätherischer Lösung mit trocknem Schwefeldioxyd und fügt Önanthol hinzu. Ein weißes, bei 98° schmelzendes Kristallpulver. Analog wurden Isovaleraldehyd und Anilinanhydrosulfit SO_2, $2C_6H_7N$, $C_5H_{10}O$ Benzaldehyd und Anilinhydrosulfit SO_2, $2C_6H_7N$, C_7H_6O und Salicylaldehyd und Anilinanhydrosulfit SO_2, $2C_6H_7N$, $C_7H_6O_2$ erhalten. Alle diese Verbindungen sind weiße oder schwach gelbliche kristallinische Pulver, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändern, aber nicht unzersetzt schmelzen.

Eine dem Phenacetin ähnliche Farbenreaktion des Acetanilids und Antipyrins wurde von A. Burkhard[3]) beschrieben. Beim Kochen von Acetanilid mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine schwach grünlich gefärbte Lösung. Nach Verdünnen mit Wasser verhält sich die Flüssigkeit gegen Chromsäuremischung indifferent, nimmt aber auf Zusatz von 1—2 Tropfen rauchender Salpetersäure nach 2—3 Minuten schön grüne, später tief blaue Farbe an. Antipyrin färbt sich unter den gleichen Bedingungen (nach Zusatz von 1—2 Tropfen rauchender Salpetersäure) schön weinrot.

Eine Identitätsreaktion für Phenacetin gab Beringer[4]) an.

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 27, 554. 2) Arch. Pharm. 1902, 315, 354.
3) Schw. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, No. 14; d. Pharm. Ztg. 1903, 371. 4) Chem.-Ztg. 1903, 876.

0,1 g Phenacetin wird eine Minute lang mit 30 ccm 50%iger Natronlauge gekocht, gekühlt und mit 5 ccm chlorhaltiger Natriumkarbonatlösung geschüttelt. Bei reinem Phenacetin erhält man eine klare, gelbe Flüssigkeit, dagegen zeigt eine purpurrote oder bräunliche Flüssigkeit oder ein solcher Niederschlag die Gegenwart von Acetanilid an.

Zur Identifizierung organischer Säuren empfiehlt H. Scudder[1]) ihre p-Toluide folgendermaßen darzustellen. In einem trocknen Reagensglase werden 1,2 g p-Toluidin und 0,3—0,4 ccm konzentrierte HCl (Dichte 1,2) gemischt und bei flüchtigen Säuren 0,4 g des Na-Salzes, bei hochsiedenden Säuren 0,1 g der freien Säure hinzugefügt. Das Gemisch wird über einer kleinen Flamme eine Stunde lang erhitzt. Die Seiten des Reagensglases werden dadurch vor Überhitzung geschützt, daß es in eine passende Öffnung einer Asbestpappe so eingesetzt wird, daß nur der Boden des Glases der Flamme ausgesetzt ist. Die Flamme wird so reguliert, daß die Toluidindämpfe höchstens bis zu halber Höhe des Rohres steigen. Das gebildete Toluid wird aus Benzol oder Petroleumäther umkristallisiert. Die Methode ist von allgemeiner Anwendbarkeit. Ameisensäure gibt hauptsächlich Oxaltoluid anstatt Formtoluid.

Zitrophen und Apolysin; von O. Anselmino[2]). In den ersten Mitteilungen über Zitrophen gibt Benario an, daß das von J. Roos dargestellte Präparat aus 3 Mol. Phenetidin und 1 Mol. Zitronensäure unter Wasseraustritt entstehe. Die Formel dafür sei $C_3H_4OH\left(\begin{matrix}CONH\\OC_2H_5\end{matrix}>C_6H_4\right)_3$. Diese Formel ist nun in verschiedene Zeitschriften und Handbücher übergegangen, die wie z. B. Hagers Handbuch, die wichtigen Eigenschaften und Reaktionen des Zitrophens wiedergeben, die aber mit dieser Formel unvereinbar sind, ein Körper von dieser Konstitution kann nicht sauer reagieren und in wässeriger Lösung sofort die Phenetidinreaktion geben. Mehr für sich hat die Formel, die im Merckschen Jahresbericht 1895 gegeben wird: $C_6H_8O_7(NH_2C_6H_4OC_2H_5)_3$, neutrales zitronensaures Phenetidin. Nach Ernst Erdmann sind unter Zitrophen 2 verschiedene Präparate zu verstehen. 1. Zitrophen-Heyden, dem er die Benariosche Formel zugesteht; 2. Zitrophen-Höchst, das nach Hildebrandt primäres zitronensaures Phenetidin ist. Allen diesen Kommentaren steht aber die Patentschrift gegenüber: Äquivalente Mengen p-Phenetidin und Zitronensäure werden entweder direkt oder in einem geeigneten Lösungsmittel zusammengebracht. Monophenetidinzitrat bildet weiße, geruchlose, nach Zitronensäure schmeckende Prismen; es ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und schmilzt bei 186°. Ein so dargestelltes Vergleichspräparat war vollständig identisch mit dem in Originalpackung bezogenen Zitrophen. Nach mehrfachem Umkristallisieren ist der Schmelzpunkt bei 188° konstant (unter Auf-

---

1) Amer. Chem. Journ. 29, 511; d. Chem. Centralbl. 1903, I. 1299.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1903, 147.

schäumen). Die Analyse beider Präparate gab folgende Zusammensetzung $C_{14}H_{19}O_{8}N$. Was die Unschädlichkeit dieses Präparates betrifft, so ist die einzige Empfehlung für dieses Salz gegenüber allen anderen, daß es nur 4,16 % Phenetidin enthält. Mit Ausnahme des Geheschen Verzeichnisses, das Apolysin als Monophenetidinzitrat hinstellt, ist sich die übrige Literatur darüber einig, daß Apolysin Monophenetidinzitronensäure ist, entsprechend der Patentschrift: Beim Erhitzen von p-Amidophenetol mit Zitronensäure auf 100—200° entsteht je nach den angewandten Gewichtsverhältnissen Mono- oder Diphenetidinzitronensäure. Die Wasserabspaltung kann auch durch Zusatz der bekannten wasserentziehenden Mittel bewirkt werden. Schmp. 72°. Über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100° geht sie unter Verlust eines Moleküls Wasser in einen bei 129° schmelzenden Körper über. Die Formel des Apolysins ist demnach $(C_6H_7O_6)NHC_6H_4OC_2H_5$. Auffallend ist die Angabe der Wasserabspaltung, umsomehr, als in keiner Mitteilung über das Mittel eine andere Formel als die obige, ohne Kristallwasser, gegeben wird, und ein derartig leichter Wasserverlust sich nur durch Verwittern erklären läßt. Die Analysen bestätigen diese Vermutung und geben weiter einen unerwarteten Aufschluß über die wahre Zusammensetzung des Apolysins. Es liegt nämlich nicht ein Zitronensäurederivat vor, sondern ein Monophenetidid der Akonitsäure, die aus Zitronensäure durch Wasserabspaltung (ohne wasserentziehende Mittel bei 175°) entsteht. Bei dem Darstellungsverfahren des Apolysins ist diese Wasserabspaltung leicht verständlich. Das Kristallwasser kann man durch Kristalleisessig ersetzen, indem man das Apolysin aus einer Mischung von Eisessig und Benzol umkristallisiert. Die leicht verwitternden, glänzenden Nädelchen schmelzen bei 112°. Wenn man Apolysin über Schwefelsäure aufbewahrt oder bei 100° trocknet, oder wenn man es aus Chloroform umkristallisiert, so erhält man einen bei 129° unscharf schmelzenden Körper, der alle Eigenschaften des Apolysins zeigt. Für das Vorhandensein einer doppelten Bindung spricht die Tatsache, daß die wässerige Lösung Permanganat entfärbt, eine Reaktion, die zu gleicher Zeit ein scharfes Unterscheidungsmerkmal für Apolysin von anderen Arzneimitteln der Phenetidingruppe ist. Durch Kristallisieren aus Wasser geht der bei 129° schmelzende Körper wieder in das bei 72° schmelzende Apolysin über. In Zitrophen liegt also zweifach saures zitronensaures p-Phenetidin vor. Das Apolysin ist als ein Mono-p-Phenetidid der Akonitsäure mit 1 Mol. Kristallwasser anzusehen.

Identitätsreaktionen für Kryogenin, bekanntlich Benzamidosemicarbazid, haben Denigès und Manseau [1]) in Vorschlag gebracht. Es sind dies die folgenden: Fehlingsche Lösung wird reduziert. Mit ammoniakalischem Silbernitrat gibt es einen Silberspiegel. Aus Goldchloridlösung scheidet es unter Blaufärbung der Lösung Gold aus. Kocht man eine Spur Kryogenin mit 1—2 ccm

1) Rép. de Pharm. 1903, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1903, 455.

Wasserstoffsuperoxydlösung, so färbt sich letztere erst goldorange, dann gelbrot und rot.

II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen.

Nachweis geringer Mengen Kolophonium im Naphthalin; von R. Hodurek [1]). Enthält Naphthalin geringe Mengen Kolophonium, so zeigt die Naphthalinschicht nach dem Schmelzen im Reagensglas, sobald man vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure längs der Wand des Glases hat zufließen lassen, einen schön kornblumenblau gefärbten Ring. Das Naphthalin muß indeß so hoch erhitzt sein, daß es beim Zusatz der Schwefelsäure nicht erstarrt.

Zur Unterscheidung der beiden Naphthole dient eine wässerige Lösung von Jodsäure. Nach Vincent [2]) gibt diese Lösung mit α-Naphthol einen flockigen, gelbweißen Niederschlag, der sich rasch violett färbt. Mit β-Naphthol entsteht ein Niederschlag, der sich nach und nach rot färbt. Nach dem Absetzen ist die Flüssigkeit gelb, der Niederschlag rotbraun gefärbt.

Darstellung einer Quecksilberverbindung der β-Naphtholdisulfosäure R. Läßt man auf das Alkalisalz einer Naphtholsulfosäure Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung einwirken, so erfolgt keine einheitliche Reaktion. Es bildet sich einerseits ein roter Niederschlag, andererseits entsteht eine farblose Lösung, in welcher Quecksilber ohne weiteres nachgewiesen werden kann. Wie sich nun ergeben hat, wird ein ganz anderer Reaktionsverlauf erzielt, wenn man Quecksilberchlorid und β-Naphtholdisulfosäure R in Gegenwart von Alkalikarbonaten aufeinander wirken läßt. Es tritt hierbei schon bei niederer Temperatur eine feste Bindung des Quecksilbers mit dem naphtholsulfosauren Salz ein, derart, daß in dem entstehenden Produkt das Quecksilber durch die üblichen Reagenzien nicht mehr nachgewiesen werden kann. Das Produkt eignet sich seiner langsamen Resorption wegen gut zur innerlichen Darreichung. Beispielsweise werden 348 Gew.-T. β-naphtholdisulfosaures Natrium mit 120 T. Natriumkarbonat in 2000 T. Wasser gelöst. Zu der lauwarmen Lösung werden 271 T. Quecksilberchlorid, entweder als Pulver oder in wenig Wasser gelöst, unter Rühren zugesetzt. Es tritt zunächst klare Lösung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich die neue Quecksilberverbindung aus. Sie enthält etwa 32 % Quecksilber. D. R.-P. 143448. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin [3]).

Darstellung einer Quecksilberoxychloridverbindung, der $\beta_1\beta_3$-Naphtholsulfosäure. Eine in Wasser lösliche Quecksilberverbindung von der Zusammensetzung $ClHgOC_{10}H_6 \cdot SO_3Na$ erhält man, indem man zu einer mit Sublimat versetzten Lösung des $\beta_1\beta_3$-naphtholsulfosauren Natriums (Salz der Schäfferschen Säure) Natriumkarbonat in berechneter Menge hinzufügt. Die Verbindung bildet

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 4. 2) Répert. de Pharm. 1902, 216; d. Pharm. Centralh. 1903, 110. 3) Apoth.-Ztg. 1903, 539.

ein farbloses, nur schwach sauer reagierendes Pulver, welches in heißem Wasser sehr leicht löslich ist und sich auch in kaltem Wasser reichlich löst. Die wässerige Lösung wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Eiweißlösung gefällt; das Quecksilber ist also in dem Präparat in maskierter Form enthalten. Die neue Verbindung findet als Ersatz des Sublimats therapeutische Verwendung. D. R.-P. 143726. Aktiengesellsch. f. Anilin-Fabrikation, Berlin[1]).

Neue Farbenreaktionen des Abrastols (Asaprols) wurden von Et. Barral[2]) beobachtet. Ymonniers Reagens gibt einen bräunlichen Niederschlag neben einer orangefarbenen Flüssigkeit. Das Reagens von Berg erzeugt in der Kälte eine Blaufärbung, welche allmählich beim Kochen gelb wird. Froehdes Reagens färbt sich in der Kälte schwärzlich braungelb. Wenn man einige Tropfen Formaldehyd-Schwefelsäure zu etwas Abrastol hinzugibt, so entwickelt sich eine prachtvolle grüne Fluoreszenz, die durch viel Wasser verschwindet. Natriumpersulfat erzeugt in der Wärme eine grünlich gelbe Färbung, die in grünlich braun umschlägt, sodann in orangebraun. Das Sulfomolybdänsäurereagens gibt in der Wärme eine grünlich gelbe Färbung, welche in schmutzig blau umschlägt, nach Verlauf einiger Zeit in dunkelblau.

„Über die β-Naphtalinsulfoderivate der Aminosäuren"; von E. Fischer und P. Bergell[3]). β-Naphtalinsulfochlorid reagiert mit Aminosäuren in alkalischer Lösung. Die entstehenden Derivate sind gut kristallisiert und in kaltem Wasser schwer löslich. Zur Ausführung der Reaktion werden zwei Moleküle Chlorid in Äther gelöst, dazu fügt man die Lösung der Aminosäure in der für ein Molekül berechneten Menge Normalnatronlauge und schüttelt mit Hilfe einer Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. In Intervallen von ein bis anderthalb Stunden fügt man dann noch drei Mal die gleiche Menge Normalalkali hinzu. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung fällt die schwerlösliche Naphtalinsulfoverbindung aus. Beschrieben werden die Verbindungen folgender Aminosäuren: Glykokoll, i-Alanin, d-Alanin, i-Leucin, l-Leucin, i-Phenylalanin, α-Pyrrolidinkarbonsäure; ferner der Oxyaminosäuren: Serin, Oxy-α-pyrrolidinkarbonsäure, Galaheptosaminsäure und schließlich des Glycylglycins.

Darstellung von Phtalsäure und Benzoësäure. Es wurde gefunden, daß die Naphtole in alkalischen Mitteln auch mit anderen Oxydationsmitteln als Permanganat oxydiert werden können, und zwar bis zur Phtalsäure, nur muß die Oxydation bei höherer als Wasserbadtemperatur vorgenommen werden. Erhitzt man nämlich die Naphtole mit Alkalien und oxydierend wirkenden Metalloxyden, wie z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd, Mangansuperoxyd u. a., auf über 200°, so erhält man Phtalsäure und Benzoësäure neben wenig

1) Apoth.-Ztg. 1903, 578.
2) Journ. Pharm. Chim. 1903, 6, 18, 206; d. Pharm. Ztg 1903, 834.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 3779; d. Biochem. Centralbl. 1903.

Zwischenprodukten. Da die Metalloxyde leicht und mit wenig Unkosten regeneriert werden können, so fallen dadurch die Nachteile der Oxydation mit Permanganat weg. D. R.-P. Nr. 138790 von Basler chemische Fabrik in Basel[1]).

Über das Verhalten des Phenolphtaleïns zu Alkalibikarbonaten und -karbonaten; von Giraud[2]). Verf. stellte fest, daß Natriumkarbonatlösung, welche auf 10 ccm 10,7 ccm $^1/_1$ normale Schwefelsäure brauchte bei Anwendung von Tropaeolin als Indikator, dagegen nur 5,35 ccm der Säure, wenn Phenolphtaleïn als Indikator benutzt wurde. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine mit Phenolphtaleïn rot gefärbte Natriumkarbonatlösung trat nach einiger Zeit vollständige Entfärbung ein, bei Anwendung einer Natriumbikarbonatlösung, welche Spuren von Karbonat enthielt, trat die Entfärbung sehr bald ein. Es rötet sich demnach Phenolphtaleïn bei Gegenwart von Alkalikarbonaten, während bei Anwesenheit von Alkalibikarbonaten eine farblose Lösung resultiert.

Darstellung von Tetrajodphenolphtaleïn. Das durch Patent geschützte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässerige Lösung von Phenolphtaleïnnatrium ($C_{20}H_{12}Na_2O_4$) in eine Lösung von Chlorjodsalzsäure einfließen oder Chlorjod auf eine Lösung von Phenolphtaleïn in Essigsäure einwirken läßt. Tetrajodphenolphtaleïn ist bekanntlich als Nosophen in den Arzneischatz bereits eingeführt. D. R.-P. No. 143596 von Kalle & Cie. in Biebrich a. Rh.[3]).

Über die Alkylierung des Anthragallols berichtete F. Böck[4]). Löst man Anthragallol in Nitrobenzol und erhitzt sodann unter Zugabe von feingepulvertem trockenem Natriumkarbonat und Dimethylsulfat, so erfolgt die Reaktion im Sinne der Gleichung: $C_{14}H_5O_2(OH)_3 + 2(CH_3)_2SO_4 + Na_2CO_3 = C_{14}H_5O_2OH \cdot (OCH_3)_2 + 2NaCH_3SO_4 + CO_2 + H_2O$. Es bildet sich also *Anthragalloldimethyläther* $C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot OH$, derselbe bildet schön orangegelbe, dünne, weiche Kristalle, ist in Alkohol, Benzol u. s. w. schwer löslich, in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 159—160°. Das Natriumsalz $C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot ONa$ wurde erhalten durch Versetzen einer heißen weingeistigen Lösung des Dimethyläthers mit einer weingeistigen Lösung von Natrium. Es kristallisiert in leuchtend karminroten, mikroskopisch feinen Nadeln. — Das Lithiumsalz wird analog erhalten und ist dem Natriumsalz sehr ähnlich. — *Anthragallolmonomethyläther* $C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_2 \cdot OCH_3$. Erwärmt man den Dimethyläther mit konzentrierter Schwefelsäure so lange auf 100°, bis sich eine Probe der Flüssigkeit in Kalilauge mit rein kornblumenblauer Farbe löst, und fällt dann durch Eingießen in kaltes Wasser, so erhält man den Monomethyläther, der aus viel Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 233° kristallisiert. Erhitzt man obige Schwefelsäurelösung des Dimethyläthers kurze Zeit auf 200°, so werden beide Methylgruppen abgespalten und man er-

1) Pharm. Ztg. 1903, 290. 2) Bull. Soc. Chim. 1903, 3, 29, 594. 3) Pharm. Ztg. 1903, 616. 4) Monatsh. f. Chem. 1902, 23, 1008.

hält Anthragallol $C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_3$. — *Anthragalloltrimethyläther* $C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_3$ wurde erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des Dimethyläthers bei 180°. Eine zitronengelbe, bei 168° schmelzende Verbindung.

3. *Heterocyklische Verbindungen.*

Furfuralkohol, den E. Erdmann [1]) unter den Röstprodukten der Kaffeebohnen auffand, ist im reinen Zustande mit Wasser in allen Verhältnissen völlig klar mischbar. Diese wässerigen Lösungen verharzen beim Aufbewahren jedoch. Als qualitative Reaktion auf Furfuralkohol ist sehr charakteristisch und empfindlich die blaugrüne Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans, welche durch die Dämpfe des Furfuralkohols und seiner wässerigen Lösungen schon in der Kälte erzeugt wird. Die vom Verf. schon früher gemachte Beobachtung, daß die Fichtenspanreaktion der Aldehydnatur des Lignins (speziell vielleicht dem im Fichtenholz enthaltenen Koniferin) ihren Ursprung verdanken, und daß solche Substanzen, welche auf Fichtenholz reagieren, mit den verschiedensten Aldehyden bei Gegenwart von Salzsäure ebenfalls farbige Reaktionen zu geben pflegen, wird durch das Verhalten des Furfuralkohols bestätigt. Mischt man einen Tropfen desselben mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd oder Vanillin und fügt einen Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so bildet sich entweder sofort oder bei gelindem Erwärmen eine, je nach dem Aldehyde von blaugrün bis gelbgrün variierende Färbung. Ebenso verhielten sich auch die aliphatischen Aldehyde. Von den vom Verf. geprüften Aldehyden gab nur Furfurol keine Grünfärbung, sondern eine intensive blauviolette Färbung.

Darstellung basischer Hexamethylentetraminderivate. Man versetzt die mit Alkalien erwärmte Lösung von Alkylammoniumderivaten des Hexamethylentetramins bis zur Abscheidung der Basen mit konzentrierten Alkalilaugen. Die neuen Basen sind keine Ammoniumverbindungen und frei von Sauerstoff. So ergab die aus Hexamethylentetramin und Jodmethyl oder Methylsulfat erhaltene Ammoniumverbindung bei der Behandlung mit Kali- oder Natronlauge eine Base, die 50,3 % C, 10,1 % H und 39 % N enthielt. Die neuen Verbindungen kann man als Alkylpentamethylentetramine betrachten. Ihre Lösungen geben mit Weinsäure, Pikrinsäure, Chinasäure und Gerbsäure und ebenso mit Jodoform, Chloral und Phenolen charakteristische Verbindungen. Sie addieren sich mit Alkylhalogenverbindungen von neuem zu schön kristallinischen Ammoniumsalzen. Bei vorsichtigem Erhitzen zerfallen sie in Trialkyltrimethylentriamine, Hexamethylentetramin und Ammoniak. Beispielsweise wird 1 Teil Hexamethylentetraminjodmethylat in ungefähr seinem gleichen Gewichte Wasser gelöst und dann mit 1—2 Teilen konzentrierter Kali- oder Natronlauge versetzt und kurze

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 1835.

Zeit erwärmt. Man läßt dann noch so viel Lauge zufließen, bis die Base als Hydrat oder wasserfrei vorhanden. Das Hydrat kann durch Erwärmen mit festem Kali- oder Natronhydrat wasserfrei und dadurch ätherlöslich gemacht werden. Die reine Base ist ein farbloses, in Wasser lösliches Öl von eigentümlichem Geruche und gibt mit Methyljodid, Äthyljodid, Benzylchlorid, Methylsulfat u. s. w. schön kristallinische Ammoniumverbindungen. Die neuen Basen zeigen in erhöhtem Maße die therapeutischen Eigenschaften des Hexamethylentetramins und sollen zu pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden. D. R.-P. 139394. Dr. K. Hock, Aschaffenburg [1]).

Über neue Farbreaktionen des Pyramidons berichtete Barral [2]). Eine wässerige Pyramidonlösung gibt mit Natriumpersulfat eine blauviolette Färbung, die in Violett, Rot, Rosa und schließlich in Gelb übergeht. Brom- oder Jodwasser geben eine violette Färbung, die in Rosa und Gelb übergeht. Das Mandelinsche Reagens (schwefelsaure Lösung von Ammoniumvanadat) gibt eine braune Färbung, die in Olivengrün und schließlich in Hellgrün übergeht.

Eine Identitätsreaktion des Pyramidons; von G. Rodillon [3]). Das Dimethylamidodimethyloxychinizin gibt in wässeriger Lösung mit Gummi arabicum eine Blaufärbung. Dieselbe tritt jedoch nur unter dem Einflusse der Luft ein; sie bleibt aus, wenn man die Gummilösung vorher auf 85° erwärmt hat. Denigès [4]) hat dieses Verhalten auf die Gegenwart einer Oxydase zurückgeführt, und man muß annehmen, daß die die Lösung des Pyramidons blau färbende Substanz auf einer Oxydation desselben beruht. In der Tat wird eine wässerige Pyramidonlösung auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, Alkalihypochloriten, Braunstein, Bleisuperoxyd und ähnlichen Oxydationsmitteln blau gefärbt. Zur Identifizierung des Pyramidons verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Man löst 0,1 g Pyramidon in 5 ccm Wasser und fügt 1 Tropfen Eau de Javelle hinzu; die Lösung färbt sich sofort blau. Dieselbe Wirkung erzielt man mit Wasserstoffsuperoxyd, doch muß man hierbei die Lösung auf 60—70° erwärmen. Ein Überschuß des Oxydationsmittels ist zu vermeiden, da hierdurch der blaue Farbstoff zerstört wird. Durch Eisenchlorid geben Pyramidonlösungen eine intensive Violettfärbung gleich den Phenolen.

Hierzu bemerkte R. Kobert [5]), daß die Eisenchloridreaktion des Pyramidons von ihm bereits im Jahre 1899 mitgeteilt worden ist, ebenso auch eine Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und einer 2 %igen Blutlösung. Letztere Reaktion führt Kobert ebenfalls auf eine Fermentwirkung zurück.

Über eine Intoxikation mit α-Eucaïn berichtete Neuhaus [6]) folgendes. Bei der Blasenausspülung mit Höllensteinlösung war

1) Apoth.-Ztg. 1903, 175. 2) Rép. de Pharmac. 1903, 314; d. Pharm. Centralh. 1903, 616. 3) Journ. Pharm. Chim. 1903, 173. 4) Dies. Ber. 1902, 322. 5) Pharm. Ztg. 1903, 425. 6) Monatsh. f. prakt. Dermatolog. 37, 166.

zur Erleichterung der Kathetereinführung gewöhnlich 1 %ige Cocaïnlösung eingespritzt worden, aber einmal wurde an deren Stelle eine frisch bereitete 1 %ige Lösung von α-Eucaïn verwendet. Einige Minuten nach der Spülung klagte der Patient, ein 11jähriger Knabe, über Schmerz in der Blasengegend, verzog unter Ächzen und Klagen sein Gesicht und es traten deutliche Facialiskrämpfe auf. An diese schlossen sich tonische und klonische Krämpfe der oberen und unteren Extremitäten. Nach etwa 10 Minuten wurden die Krämpfe schwächer, es trat kalter Schweiß auf der Stirn auf, endlich blieb der Knabe ruhig und ermattet liegen. Derselbe Zustand stellte sich bei einer zweiten Injektion wieder ein.

Eucainum. Von den beiden Formen des Eucain wird nach Gehe & Co.[1]) in der Hauptsache nur noch »B« verlangt. Eucain »A« ist der örtlich reizenden Eigenschaften wegen fast ganz verlassen. In der Augenheilkunde wird das Eucain B in steigendem Maße in Verwendung gezogen, da es vor dem Cocaïn einige Vorzüge voraus hat. Es erweitert weder die Pupille, noch besitzt es anscheinend die gefäßlähmende Wirkung des Cocaïns. Die Lösungen sind unbegrenzt haltbar und vertragen wiederholtes Kochen und Sterilisieren ohne chemische Veränderung.

Verbindungen von Goldchlorid und Pyridin von verschiedener Zusammensetzung erhält man nach M. François[2]) auf folgende Weise: Wenn man wenig Goldchlorid zu einer schwachen Pyridinlösung zufügt, so bildet sich ein schwach gelber Niederschlag von tafelförmigen, mikroskopisch kleinen Kristallen der Formel $C_5H_5NAuCl_3$, während beim Mischen von Goldchloridlösung und Pyridinchlorhydratlösung dunklere, spießige Kristalle der Formel $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$ ausfallen. Durch Zufügen von Salzsäure kann die erste Verbindung in die zweite übergeführt werden. Daneben erhielt François noch eine Verbindung der Formel $(C_5H_5N)_2AuCl_3$, wenn 1 T. trocknes Pyridin mit 5 T. trocknem Goldchlorid leicht erhitzt wurden. Es entsteht dabei eine dunkel rotbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten orangerote Kristalle von oben genannter Formel ausscheidet. Enthielt das Pyridin Wasser, so bildet sich das Hydrat dieser Verbindung: $(C_5H_5N)_2AuCl_3.H_2O$.

Darstellung eines neuen Piperidinsalzes. Man läßt etwa 1 Gew.-T. Piperidin auf 2 G.-T. p-Sulfaminbenzoësäure in wässeriger Lösung einwirken, wobei man so weit erhitzt, daß Lösung eintritt; dann läßt man das Salz auskristallisieren. Das so erhaltene p-sulfaminbenzoësaure Piperidin, $C_6H_4.SO_2NH_2.COOH.C_5H_{11}N$, stellt ein weißes kristallinisches Pulver dar, das bei etwa 228° C. schmilzt. (Amer. Pat. 717066 von W. B. Bishop, A. Bishop und F. W. Passmore, London[3]).

1) Gehe & Co., Dresden, Geschäftsber. 1903, April.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVIII, Nr. 3; d. Pharm. Ztg. 1903, 733. 3) Chem.-Ztg. 1903, 59.

4. *Ätherische Öle und Riechstoffe.*

Beiträge zur Kenntnis des pharmakologischen und physiologisch-chemischen Verhaltens einiger flüchtiger Stoffe; von H. Kleist [1]).

Über die Pharmacotherapie der Aethero-Oleosa; von R. Kobert [2]).

Über die bacterizide Wirkung einiger Riechstoffe; von Hugo Marx [3]).

Die Refraktometerzahlen einiger ätherischer Öle kann man nach E. J. Parry [4]) bei deren Prüfung mit Vorteil heranziehen, wenn man nicht die Öle als solche, sondern ganz bestimmte einzelne Fraktionen derselben der Untersuchung unterwirft. Wie wenig das Gesamtbild der Refraktometerzahlen zu Vergleichszwecken herangezogen werden kann, zeigen die in folgender Tabelle vereinigten Zahlen von reinem Zitronen- und Orangenschalenöl, Terpentinöl und den Terpenen des Zitronenöls:

Zitronenöl	Orangenöl	Terpentinöl	Terpene des Zitronenöls
1,47575	1,47350	1,47059	1,47458
1,47485	1,47460	1,47208	1,47521

Dagegen bieten die bei bestimmten Temperaturen erhaltenen Fraktionen der einzelnen Öle oder Mischungen durchaus sichere Anhaltspunkte für deren Beurteilung, wofür Verf. mehrere Beispiele anführte.

Nachweis von Cineol. Zur Erkennung von Cineol (in ätherischen Ölen) empfiehlt E. Kremers [5]) das Verhalten desselben gegen Jodol zu benutzen. Bekanntlich liefert Cineol mit Jodol gelbgrün gefärbte Kristalle der Verbindung $C_4J_4.NH$, $C_{10}H_{18}O$. Löst man einige Tropfen Cineol in dem dreifachen Volumen Petroleumäther und setzt einige Kriställchen Jodol hinzu, das man durch Umschütteln zur Lösung bringt, so scheiden sich beim Stehen die bekannten Jodol-Cineolkristalle aus, welche leicht durch ihren Schmelzpunkt (112° C.) identifiziert werden können.

Der *Methylanthranilsäuremethylester im pflanzlichen Organismus;* von Eugéne Charabot [6]). Nach Walbaum enthält das ätherische Öl der Mandarinenschale etwas Methylanthranilsäuremethylester. Wie Verfasser gefunden hat, produziert das Blatt des Mandarinenbaumes (Citrus madurensis) diesen Ester in sehr beträchtlicher Menge und das ätherische Öl dieser Blätter, welches zu etwa 50 % aus Methylanthranilsäuremethylester besteht, kann als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Esters dienen. Das

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, April. 2) Ebenda 1903, Oktob. 3) Centralbl. f. Bakt. u. Parask. 1902, I. Abt. 33. 74. 4) d. Pharm. Ztg. 1903, 634. 5) Pharm. Rev. 1903, 170. 6) Compt. rend. 135. 580.

durch Wasserdampfdestillation gewonnene Öl ist eine fluorescierende, stark riechende Flüssigkeit, die im 100 mm-Rohr das polarisierte Licht um +6,40° ablenkt.

Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Anwendung von Indol. Untersuchungen haben ergeben, daß manche der wertvollsten ätherischen Öle, wie Jasminblütenöl, Neroliöl u. a. als stickstoffhaltigen Bestandteil das Indol enthalten, und daß letzteres für den Geruch dieser Öle von ausschlaggebender Bedeutung ist. Weitere Versuche mit Indol ergaben, daß dieses, wenngleich an sich von einem betäubenden und wenig angenehmen Geruch, in seinen Lösungen in indifferenten Agentien wie Spiritus, Ölen, Fetten u. s. w., bei passenden Verdünnungen einen lieblichen, jasmin- und fruchtartigen Geruch entwickelt und bei Zusatz zu anderen Riechstoffen den Geruch günstig beeinflußt. Um beispielsweise künstliches Jasminblütenöl darzustellen, wird ein Gemisch von 27,5 kg Benzylacetat, 1,5 kg Jasmon, 11 kg Linalylacetat, 2,5 kg Linalool, 0,1 kg Anthranilsäuremethylester und 11,65 kg Benzylalkohol mit 1,25 kg Indol versetzt. D. R.-P. 139822. Heine & Co., Leipzig.

Über Nerol; von H. v. Soden und W. Treff [1]). Es ist bisher nicht gelungen das Nerol völlig frei von Geraniol herzustellen. Nach vielen erfolglosen Versuchen haben die Verff. nunmehr ein vollständig reines Nerol erhalten, das ein farbloses Öl darstellt vom spez. Gew. 0,8813 bei 15°. Optische Drehung ± 0, Siedepunkt bei 755 mm 226—227° C., bei 25 mm Druck 125° C. Es addiert genau 4 Atome Brom und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Das Neryldiphenylurethan $(C_6H_5)_2N.COOC_{10}H_{17}$ krystallisiert aus Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 52—53° C.

Nerol, ein aliphatischer Terpenalkohol in ätherischen Ölen. K. v. Soden und Zeitschel [2]) haben dasselbe Nerol, welches Hesse und Zeitschel im französischen Orangenblütenöl fanden (s. oben) in einem wesentlich billigeren Material aufgefunden, in dem aus Blättern, Zweigen und jungen Früchten der bitteren Pomeranze destillierten »Petitgrainöl«. Das Nerol aus Petitgrainöl ist ein farbloses Öl und besitzt den Geruch, sowie die Eigenschaften des aus Orangenblüten gewonnenen. Es riecht, namentlich in der Verdünnung, wesentlich frischer und rosenartiger als Geraniol. — Nerylacetat $CH_3.COO.C_{10}H_{17}$ entsteht quantitativ durch einstündiges Kochen von Nerol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Dünnflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Öl. — Nerylformiat $HCOO.C_{10}H_{17}$; der durch Einwirkung von Ameisensäure auf Nerol entstehende Ester riecht dem Geranylformiat ähnlich, hat bei 15° 0,928 spez. Gewicht und siedet unter 25 mm Druck bei 119—121°.

Vorkommen von Skatol in Pflanzenteilen. Von Prof. Dr.

1) Chem.-Ztg. 1903, 897.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36. 265.

Zimmerman, dem Leiter des botanischen Gartens zu Amani in Deutsch-Ostafrika, erhielten Schimmel u. Co.[1]) eine Holzprobe, welche von einer dort einheimischen Baumart gewonnen war. Das rotbraune, stellenweise mit glänzenden Kristallen bedeckte Holz verbreitete einen durchdringenden Skatolgeruch. Um die riechende Substanz zu gewinnen, wurden die Holzstückchen einige Male mit Äther abgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine braune Kristallmasse zurück, die sodann mit Wasserdampf ausdestilliert wurde. Auf diese Weise wurden aus 112 g Holz 1,2 g = ca. 1 % weißer Kristalle von intensivem Skatolgeruch, die bei 95° schmolzen, erhalten. Dieselben sind demnach identisch mit Skatol. Mit Salzsäure bildeten sie ein bei 168° schmelzendes Chlorhydrat. Da man gewohnt war, das Skatol vorwiegend als Sekret des tierischen Organismus zu betrachten, so ist das hier konstatierte Vorkommen von gar nicht unbedeutenden Mengen dieses mächtig riechenden Körpers besonders interessant. Zum ersten Male wurde das Skatol von Dunstan in einer Pflanze beobachtet. Er traf dasselbe in einer Probe des von Daniel Hanbury gesammelten, im Museum der Londoner Pharmazeutischen Gesellschaft aufbewahrten Holzes von Celtis reticulosa an. Dieser Baum kommt in Java, Ceylon und Ostindien vor. Auch das frische Holz desselben soll einen durchdringenden und abscheulichen Geruch besitzen. Bis jetzt hat sich die botanische Abstammung des in Ostafrika heimischen Baumes, von dem das von uns untersuchte Holz herrührt, noch nicht feststellen lassen. Des weiteren haben Schimmel u. Co. aus Amani eine Holzart erhalten von weißer Farbe, die von weit schwächerem Skatolgeruch ist und zugleich etwas linaloolartig riecht. Seine botanische Herkunft ist ebenfalls unbekannt.

Zur Frage der Untersuchung und Wertbestimmung ätherischer Öle nach den Untersuchungen von J. Walther[2]). *Anisöl.* Spezifisches Gewicht, Erstarrungspunkt und Löslichkeit in Alkohol genügen. *Bergamottöl.* Die physikalischen Eigenschaften genügen nicht. Die Güte des Öles bedingen die Ester des Linalools und des Geraniols, welche durch Verseifung nach Köttstorfer bestimmt werden und nicht weniger als 32 % betragen dürfen. Spezifisches Gewicht des Öles 0,880—0,886. *Lavendelöl.* Die in gleicher Weise bestimmten Ester dürfen nicht unter 30 % betragen. Französisches Lavendelöl hat 0,883—0,895 spezifisches Gewicht und ist in 3 Volumen 70%igem Weingeist löslich.

A. Aubert[3]) untersuchte das *ätherische Öl von Achillea millefolium.* Dasselbe ist dunkel bläulich-grün, hat einen milden, angenehmen Geruch, das spez. Gew. 0,9217 bei 22° und ist in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform löslich, auch in etwa 6,5 Raumteilen 95%igem Weingeist, wobei ein geringer Rückstand eines bräunlich gefärbten Öles bleibt. Das Schafgarbenöl hat

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, April. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 344. 3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 284.

schwach sauere Reaktion; es enthält keine Schwefelverbindungen, Cineol nur in ganz geringer Menge. Alle Destillate zeigten Blaufärbung.

Ajowankrautöl wurde von Schimmel & Co. [1]) destilliert. Die Ausbeute des frischen, angebauten Krautes an Öl betrug 0,12 %. Das hellbraune Öl hat ein spez. Gew. von 0,8601 (15°) und eine optische Drehung von + 0° 41′; es ist löslich in ca. 6 Vol. 90 %igen Alkohols unter reichlicher Abscheidung von Paraffin. Im Gegensatz zu dem Öl der Früchte enthält das Ajowankrautöl nur sehr wenig Thymol (etwa 1 %). Von sonstigen Bestandteilen wurden bei der vorläufigen Prüfung noch geringe Mengen Phellandren nachgewiesen.

Das ätherische Öl der Akazienblüten; von H. Walbaum [2]). Das aus Acacia Cavenia Hook. et Arn. von J. Gras in Cannes dargestellte Öl, als Cassie Romaine im Handel vorkommend, besteht zu 40—50 % aus Eugenol, 8 % Salicylsäuremethylester und 52—42 % Nichtphenolen; diese setzen sich zusammen aus Benzylalkohol (20 %), Geraniol, Anisaldehyd, Eugenolmethyläther. Ferner wurden als wahrscheinlich nachgewiesen Linalool, Decylaldehyd und ein Veilchenketon (Jonon). Das Öl der Acacia Farnesiana Willd., welches einer vorläufigen Untersuchung unterzogen wurde, enthielt Benzaldehyd, Salicylsäure und deren Methylester, einen Decylaldehyd und ein Keton von Veilchengeruch. Eugenol wurde in demselben nicht gefunden.

Über das ätherische Öl einer Andropogonart aus Kamerun; von C. Mannich [3]). Strunck hat Versuche angestellt, aus einem im Botanischen Garten in Kamerun wachsenden Gras ätherisches Öl zu gewinnen, das nach einer vorläufigen, mit unvollkommenen Mitteln ausgeführten Prüfung wahrscheinlich Zitronellöl ist. Verf. hat Gelegenheit gehabt, eine Probe dieses Öles zu untersuchen. Das spez. Gewicht betrug 0,885. Mit 80 %igem Alkohol gab das Öl trübe Lösungen; absoluter Alkohol wurde nur bis zu einer Menge von $1^{1}/_{2}$ Volumen klar aufgenommen. Der Zitralgehalt des Öles betrug 70 %, Zitronellal fehlte anscheinend vollständig. Das Öl ist demnach Lemongrasöl, die Stammpflanze mithin Andropogon citratus. Vom indischen Lemongrasöle unterscheidet sich die untersuchte Probe durch ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht und durch sein Verhalten beim Lösen in Alkohol, Abweichungen, die übrigens schon bei Ölen brasilianischer Herkunft beobachtet worden sind.

Über die Konstitution des Apiols; von H. Thoms [4]). Ciamician und Silber gelangten auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse über das Apiol zu einer Diskussion der Konstitutionsformeln:

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1903, Octob.
2) Journ. f. prakt. Chem. 68. 235; d. Biochem. Centralbl. 1903.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 86. 4) Apoth.-Ztg. 1903, 370.

```
   CH2.CH:CH2            CH2.CH:CH2          CH2.CH:CH2
   /\OCH3                /\OCH3              /\O
  |  |                  |  |                |  | \
  |  |                  |  |                |  |  >CH2
 O\/OCH3          CH3O \/O          CH3O \/O /
H2C—O                   O—CH2
    I                     II                 III
```

Thoms ist es nun gelungen, den Beweis der Richtigkeit des zweiten Formelausdruckes zu erbringen. Apiol ist demnach als ein (1) Allyl- (2,5) dimethoxy- (3,4) methylendioxybenzol zu bezeichnen.

Über Schú-yu oder Apopinöl; von K. Keimazu[1]). In Formosa wird ein ätherisches Öl gewonnen, dessen Geruch eine große Ähnlichkeit mit dem des Kampfers besitzt und von den Eingeborenen »Schú-yu« genannt wird. Als Schimoyama in jene Gegend eine Studienreise unternahm, fand er, daß der Name »Schú-yu« (übelriechendes Öl) nicht recht zutraf und gab dem Öl im Hinblick auf den Produktionsort Aupin den Namen »Apopinöl«, nämlich »Oleum apopinense«. Dieses Öl wird in Zentralformosa, auch in nordöstlichen Distrikten gewonnen. Es scheint zweifellos zu sein, daß die Pflanze, die das Apopin erzeugt, zu den Lauraceen gehört. Das Apopin stellt ein farbloses, klares Öl dar, das an der Luft braun wird; sein spezifisches Gewicht (mit dem Pyknometer) ist bei 15° C. 0,9279. Dieses Öl zeigt, mit dem Polarisationsapparat nach Wild untersucht, in einer Röhre von 100 mm eine Drehung nach rechts: 17° 19′ bis 17° 06′. Bei der fraktionierten Destillation von 1000 Gewichtsteilen dieses Öls wurden folgende Fraktionen erhalten: bis 180° 29, 180—190° 63, 190—195° 109, 195—200° 209, 200—205° 213, 205—210° 151, 210—215° 107, über 215° 79, Verlust und Wasser 40 Teile. Aus dem »Schú-yu« konnte Verf. als Keton den Kampfer, als Oxyd Cineol, als Phenoläther Safrol und Eugenol, als Terpen Dipenten nachweisen und isolieren. Seine Absicht, in den erhaltenen Fraktionen Pinen nachzuweisen, konnte wegen der Substanzverluste leider nicht ausgeführt werden. In der Tat ist in der Portion von 195° bis 202 mehr oder weniger davon enthalten.

Bernsteinöl. Über die physikalischen Konstanten des rektifizierten Bernsteinöles ist sehr wenig bekannt. Schimmel & Co. geben die nachstehend wiedergegebene kleine Zusammenstellung der Eigenschaften einiger von ihnen selbst rektifizierter Öle.

Spez. Gew. 15°	α_D	Berechnungsexponent bis 20°	S.-Z.	E.-Z.
0,9281	+ 22° 32′	1,50820	6,5	8,95
0,9259	+ 24° 28′	1,50802	5,1	6,8
0,9277	+ 24° 36′	1,50957	5,78	3,85
0,926	+ 24° 40′	1,50857	5,09	4,37
0,9295	+ 26°	1,51083	5,5	5,0

---

1) Journ. of the Pharmac. Soc. of Japan 1903, No. 253.

Sämtliche Öle waren in 4 bis 4,5 Volumen 95%igen Alkohols löslich.

Über Verfälschungen des Cajeputöls, wie sie in neuerer Zeit besonders im englischen Handel mehrfach beobachtet worden sind, berichtete J. C. Umney[1]). Am häufigsten wird das Öl mit Eukalyptusöl vermischt, um den Cineolgehalt zu erhöhen, was aber schon durch den Geruch zu konstatieren ist. Außerdem wurden auch Verfälschungen mit Petroleumprodukten und künstliche Färbung des Öles mit Chlorophyll beobachtet. Die in neuerer Zeit aus Macassar und Singapore direkt importierten Öle zeigten einen geringeren Prozentgehalt an Cineol und infolgedessen auch ein niedrigeres spez. Gewicht als die frühere Marktware, obgleich sie echt waren. Verf. schlug vor, die Vorschrift der Brit. Pharm. bezüglich des spez. Gewichtes dahin abzuändern, daß sich dieses innerhalb der Grenzen 0,919—0,930 halten soll.

Künstliches Cassiablütenöl. In dem ätherischen Öle der Akazien- oder Cassiablüte waren bisher Salicylsäuremethylester und Benzylalkohol nachgewiesen. Es gelang jedoch nicht, mit diesen Stoffen allein durch Mischung ein Produkt zu erzielen, das dem natürlichen Cassiablütenöl gleichwertig ist. Wie Untersuchungen ergaben, sind für das Zustandekommen des Cassiablütenaromas noch weitere Körper von Wichtigkeit, nämlich Linalool, Geraniol, Terpineol, Ionon, Iron, Cuminaldehyd und Decylaldehyd. Beispielsweise werden zu einem Gemische von 550 Gewichtsteilen Salicylsäuremethylester, 200 Teilen Benzylalkohol, 80 Teilen Linalool, 12 Teilen Geraniol, 28 Teilen Terpineol, 20 Teilen Ionon, 60 Teilen Iron und 20 Teilen Decylaldehyd noch 30 Teile Cuminaldehyd hinzugefügt. D. R.-P 139635. Schimmel & Co.

Über das ätherische Öl des Holzes der Atlaszeder; von Emilien Grimal[2]). Das durch Wasserdampfdestillation aus dem Holze der Atlaszeder (Cedrus atlantica) gewonnene Öl zeigt folgende Eigenschaften: Es ist in 8,5 Teilen 90%igen, in 115 Teilen 70%igen Alkohols löslich, besitzt bei 15° das spez. Gew. 0,9508, bei 20° den n[D] = 1,51191 und das α[D] = +60,32°, die Säurezahl 1,16, die Verseifungszahl 6,92 und die Acetylzahl 33,84. Bis —16° tritt eine Abscheidung fester Bestandteile nicht ein. Durch fraktionierte Destillation des Öles konnte die Gegenwart von Kadinen, $C_{15}H_{24}$, eines Ketons, $C_9H_{14}O$, welchem das Öl seinen charakteristischen Geruch verdankt, ferner von Spuren von Aceton und eines oder mehrerer Sesquiterpenalalkohole nachgewiesen werden.

Öl von Cinnamomum pedatinervium. Eine Untersuchung des ätherischen Öles aus der Rinde eines auf den Fidschiinseln heimischen Baumes (Cinnamomum pedatinervium) hat E. Goulding veröffentlicht[3]). Die gepulverte Rinde gab bei der Destillation mit

1) Chem. and Drugg. 1903, No. 1240; d. Pharm. Ztg. 1903, 974.
2) Compt. rend. 136. 532. 3) Dissertation. London 1903.

Wasserdampf 0,92 % eines gelblichbraunen Öles von angenehm würzigem Geruch. Das Öl ist optisch aktiv $[\alpha]_D$ = —4° 96′; n_D 15° = 1,4963; in der Kältemischung erstarrte es nicht. Unter gewöhnlichem Druck destillierte es von 180—255°. V.-Z. betrug 4,4 = 1,5 % Ester, berechnet für Linalylacetat. Nach dem Acetylieren des Öles war die Verseifungszahl auf 115,8 gestiegen, woraus sich ergibt, daß das Öl etwa 30,75 % freie Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ enthält. Aus dem Resultat einer Methoxylbestimmung ließ sich der Gehalt von 1,16 % OCH_3 berechnen. Die chemische Untersuchung des Öles zeigte, daß der Hauptbestandteil, ca. 50 %, Safrol ist, ferner wurden ca. 30 % Linalool, 10 bis 20 % unbekannte Terpene, 1 % Eugenol und ca. 3 % Eugenolmethyläther (?) nachgewiesen.

Aus *Cistusarten* gewannen Schimmel u. Co.[1]) ätherische Öle mit folgenden Eigenschaften: *Öl aus Cistus monspeliensis*. Ausbeute 0,015 %; $d_{15°}$ = 0,9786; α_D = +1° 40′; S.-Z. = 15,7; E.-Z. = 31,51. Das hellbraune Öl scheidet zwischen 20° und 25° reichlich Paraffin vom Schmp. 64° ab. *Öl aus Cistus salviifolius*. Ausbeute 0,024 %; $d_{15°}$ = 0,9736; α_D = +17° 20′; S.-Z. = 16,86; E.-Z. = 22,73. Das Öl ist gelblichgrün und verhält sich in Bezug auf die Paraffinausscheidung wie das vorige.

Dillöl. Aus Spanien erhielten Schimmel u. Co.[2]) ein Muster Dillöl, das nur aus Dillkraut destilliert war und sich von dem normalen Dillöl durch seine Eigenschaften wesentlich unterschied. Seine physikalischen Konstanten waren folgende: $d_{15°}$ 0.9282 α_D + 45° 47′ $n_{D20°}$ 1.49638; es war unlöslich in 80 %igem Alkohol, löste sich aber in etwa 5 Vol. 90 %igem Alkohol klar auf. Dasselbe enthielt viel Phellandren, jedoch nur etwa 16 % Carvon. Weiterhin wurde das Vorhandensein von Dillisoapiol konstatiert. Da Dillöl sowohl phellandrenfrei — eigene Destillate aus Dillfrüchten geben nie eine Phellandrenreaktion —, als auch phellandrenhaltig angetroffen wird, so ist anzunehmen, daß dieses Öl nicht lediglich aus Früchten, sondern auch aus Früchten und Kraut destilliert wird.

Eucalyptusöl. Den in einigen Eucalyptusölen auftretenden Aldehyd, den man früher für Cuminaldehyd ansah, erklärte H. G. Smith auf Grund seiner Untersuchungen für nicht identisch mit diesem. Untersuchungen von Schimmel u. Co.[3]) ergaben jedoch, daß dieser aus einem australischen Eucalyptusöl isolierte Körper unzweifelhaft Cuminaldehyd war.

Über einige Fenchonreaktionen; von E. Tardy[4]). Das Fenchon vermag mit den Phenolen, z. B. Phenol, α- und β-Naphthol, Thymol, Resorcin, Guajakol und Eugenol, exothermische Molekularverbindungen einzugehen. Gleichzeitig tritt eine Erhöhung des Drehungsvermögens ein. Besonderes Interesse beanspruchen von diesen Molekularverbindungen nur die Naphthol-

---

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, Oktober. 2) Ebenda, April.
3) Ebenda, Oktober. 4) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27. 603.

fenchone, die aus überschüssigem Fenchon sich in kristallinischer Form abscheiden. α-Naphthofenchon kristallisiert in abgeplatteten Nadeln vom Schmp. 51°, β-Naphthofenchon in großen Prismen, die bei 57° schmelzen. Alle übrigen Molekularverbindungen sind ölige Produkte. — Außer mit den Phenolen vereinigt sich das Fenchon auch mit Chloral zu einer Molekularverbindung, die zwischen 25 und 30° schmilzt. — Sehr bemerkenswert ist ferner die Eigenschaft des Fenchons, Nitrocellulose aufzulösen. Die Lösung von 1 Teil Nitrocellulose in 2 Teilen Fenchon ist eine gelatineartige Masse, die Lösung von Nitrocellulose in Alkohol, der 10 % Fenchon enthält, eine Art von Kollodium.

Über das Bitterfenchelöl; von E. Tardy [1]). Das algerische Bitterfenchelöl besaß eine bernsteingelbe Farbe, einen terpentin- und kampferartigen Geruch, bei 0° das spez. Gew. 0,991 und das spez. Drehungsvermögen α[D] = + 62,16°. Es enthielt, wie das südfranzösische Bitterfenchelöl d-Pinen, Phellandren, Fenchon, Esdragol, Anethol, ein Sesquiterpen, ein d-Diterpen und eine geringe Menge Thymohydrochinon $C_{10}H_{14}O_2$. Aldehyde waren nicht vorhanden. — Das galizische Bitterfenchelöl war nahezu farblos, zeigte einen kampferartigen Geruch, wurde bei —18° teilweise fest und enthielt einen Terpentinkohlenwasserstoff, d-Phellandren, sehr viel Fenchon, wenig Esdragol und Anethol. Im Fenchongehalt übertrifft das galizische Öl das südfranzösische und algerische, während in Bezug auf Esdragolgehalt das algerische Öl an erster, das galizische an letzter Stelle steht. Der Kohlenwasserstoffgehalt der drei Bitterfenchelöle steht mit dem Esdragolgehalt in Wechselwirkung.

Fichtenknospenöl. Die bei der Verarbeitung von Fichtenknospen von H. Haensel [2]) erzielte Ausbeute an ätherischem Öl betrug 0,288 %. Es ist von hellbrauner Farbe und besitzt einen wundervollen Geruch. Fichtenknospenöl besitzt bei 15° C. eine Dichte von 0,9338 und ist in den bekannten Lösungsmitteln wie Äther, Petroläther, Chloroform, absolutem Alkohol, auch in 90 %igem Spiritus leicht löslich. Der dunkelen Farbe wegen ließ sich das polarimetrische Verhalten nur in alkoholischer Verdünnung beobachten. Das gefundene Resultat umgerechnet, gab im 100 mm-Rohr bei 20° C. eine schwache Abweichung nach links, nämlich —0° 38′.

Foenum graecum-Öl; von H. Haensel [3]). Die sehr harten Samenkörner wurden vor der Verarbeitung zerkleinert und gaben die geringe Ausbeute von 0,014 % an ätherischem Öl, das einen außerordentlich intensiven, dem des Samens entsprechenden Geruch besitzt und neutral reagiert. Die Farbe des Öles ist glänzend braun, sein spezifisches Gewicht 0,870 bei 13,2° C. Die dunkle Farbe des Öles gestattete nicht, das polarimetrische Verhalten direkt zu bestimmen; eine Lösung in absolutem Alkohol von 1 : 9 zeigte eine schwache Rechtsdrehung + 0,8, sodaß für das reine Öl sich

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27. 994.
2) Ber. v. H. Haensel 1903, 2. Viertelj. 3) Ebenda 1902, 4. Viertelj.

hiernach eine Ablenkung von + 8° ergeben würde. Die Löslichkeit in Alkohol wurde wie folgt ermittelt. Es löst sich leicht sowohl in absolutem als auch in 90 %igem Alkohol, von 80 %igem Alkohol waren aber 460 Teile zur völligen Lösung nötig.

Über die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des ätherischen Gardeniaöles; von E. Parone [1]). Das aus frischen zur Blütezeit gesammelten Gardenien nach dem Macerationsverfahren gewonnene Gardeniaöl ist von gelblicher Farbe und besitzt bei 20,5° das spezifische Gewicht 1,009. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D = + 1,47°$ (bei 20° 50 mm Rohr). Bei gewöhnlichem Druck begann das Öl unter teilweiser Zersetzung bei 204° zu sieden, während dasselbe bei einem Druck von 12 bis 15 mm größtenteils zwischen 84° und 150° überging. Als Bestandteile des Gardeniaöles hat Parone folgende Körper nachgewiesen: Benzylacetat, Styrolylacetat [Acetat des Methylphenylkarbinols $C_6H_5 . CH . (OCOCH_3)CH_3$], Linalool, Linalylacetat, Terpineol und Anthranilsäuremethylester. Das Benzylacetat bildet den Hauptbestandteil des Gardeniaöles, während das dem Öle eigentümliche Aroma vor allem durch das Styrolylacetat bedingt wird.

Grindeliaöl. Aus dem getrockneten Kraut von Grindelia robusta wurden von H. Haensel [2]) 0,28 % eines dunkelbraunen, eigentümlich und stark, aber nicht gerade angenehm riechenden ätherischen Öles, das bei 15° C. die Dichte von 0,9582 hatte, gewonnen. Seine polarimetrische Prüfung mußte der dunkelen Farbe wegen in alkoholischer Lösung vorgenommen werden und ergab nach der Umrechnung eine Linksdrehung von — 8° 08′. Beim Einstellen des Öles in Eis bezw. in eine Kältemischung war zwar ein Dickerwerden bemerkbar, die Ausscheidung eines Körpers aber nicht zu bemerken. Die Löslichkeit des Grindeliaöles in Äther, Amylalkohol und Chloroform war vollkommen und geschah sofort, während Benzol und Schwefelkohlenstoff trübe Lösungen gaben, die sich erst nach Verlauf einiger Stunden klärten. Absoluter Alkohol gibt keine klare Lösung, ebensowenig Alkohol von 96 %, 80 % und 70 %. Hierbei erfolgt eine Abscheidung von zarten Flocken, die im Verhältnis der Verdünnung des Alkohols an Menge zunehmen. Die nähere Prüfung dieses flockenartigen Körpers bleibt vorbehalten.

Öl aus Helichrysum angustifolium Sweet (Compositae). Ein im südlichen Europa sehr verbreitetes, angenehm duftendes Kraut, das große Strecken bedeckt. Es wächst z. B. massenhaft auf dem Monte Portofino bei Genua, woher auch das von Schimmel u. Co. [3]) verarbeitete Material stammte. Erhalten wurde aus 20,2 kg Kraut 15,3 g = 0,075 % eines gelbbraunen Öles vom spez. Gew. 0,9182 bei 15°; $\alpha_D = + 0° 40'$; S.-Z. = 14,4; E.-Z. = 118,16. Es löste sich in 90 %igem Alkohol anfangs klar, dann erfolgte Trübung

1) Boll. Chim. Farm. 41. 489. 2) Ber. von H. Haensel 1903, 2. Viertelj. 3) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, Oktober.

unter starker Paraffinabscheidung. Das Paraffin hatte den Schmelzpunkt 67°.

Hesperideen-Öle. Über *Orangenblütenriechstoffe* haben Hesse und Zeitschel[1]) umfangreiche Untersuchungen gemacht. a) *Neroliöl.* Das bei der Destillation der Orangenblüten mit Wasserdampf gewonnene Öl hat nach den Verff. folgende Zusammensetzung:

Bestandteile		Ungefähre Menge in %
Kohlenwasserstoffe 35 %	1. Pinen	35
	2. Kampfen	
	3. Dipenten	
	4. Paraffin C_{27}	
Terpenalkohole und deren Acetate 47 %	5. l-Linalool	30
	6. l-Linalylacetat	7
	7. d-Terpineol	2
	8. u. 9. Geraniol + Nerol	4
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat	4
Sesquiterpenverbindungen 6 %	12. d-Nerolidol	6
Stickstoffkörper 0,7 %	13. Anthranilsäuremethylester	0,6
	14. Indol	unter 0,1
Säuren und Phenole 0,1 %	15. Essigsäure	—
	16. Palmitinsäure	—
Harzige Produkte, noch nicht sicher ermittelte Bestandteile und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoësäure (?)	11,2

Neu sind das Nerol, dessen Essigsäureester (das Nerylacetat) und das Nerolidol. Das Nerol ist ein rosenartig riechender Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Es hat eine große Ähnlichkeit mit dem isomeren Geraniol, bildet jedoch mit Chlorcalcium keine Verbindung wie Geraniol; der Schmelzpunkt seines Diphenylurethans ist 73—75°. Das Nerolidol ist in geruchlicher Beziehung weniger wichtig. Es ist ein neuer Sesquiterpenalkohol von dem sehr niedrigen spezifischen Gewichte 0,880, dem Siedepunkte 276 bis 277° und dem Drehungsvermögen + 13° 32′. b) *Orangenblütenwasseröl.* Das bei der Destillation der Orangenblüten neben dem Neroliöle übergehende Destillationswasser zeichnet sich durch einen eigentümlich süßen, sehr angenehmen Geruch aus, der darauf schließen läßt, daß im Wasser noch andere Riechstoffe als im Neroliöle vorhanden sind. Versuche ergaben, daß 3000 kg Orangenwasser 1 kg ätherisches Öl enthalten. Das spezifische Gewicht dieses Öles bei 15° ist 0,945, optische Drehung + 2° 30′, Verseifungszahl 49. Abgesehen von den Terpenen und Acetaten der primären Alkohole sind im Wasseröle dieselben Verbindungen wie im Neroliöle, nur in einem anderen quantitativen Verhältnis. Die

1) Heine u. Co., Leipzig, Mitteil. Januar 1903.

leichten Alkohole sind im Wasseröle zu 50—51 % enthalten (Neroliöl 35—38 %). Von den Estern löst sich im Wasser prozentual viel mehr Anthranilsäuremethylester (Neroliöl 0,6 %, Wasseröl 12—16 %) als Terpenalkoholester (Neroliöl 15—16 %, Wasseröl 3—5 %). c) Das *Orangenblütenextraktöl* wird aus den Blüten durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln erhalten. Es ist in geruchlicher und chemischer Beziehung von den oben besprochenen Ölen wesentlich verschieden; es enthält viel mehr Ester. Ein von der Firma Heine u. Co., Leipzig hergestelltes Öl hatte das spezifische Gewicht 0,913, optische Drehung — 2°, Verseifungszahl 117,2.

Neroliöl (Orangenblütenöl, bitteres). Schimmel u. Co.[1]) teilten die Resultate mit, die sie bei einer Untersuchung von ätherischem Orangenblütenextraktöl erhalten haben. Verarbeitet wurden etwas über 3 Kilo eines von der Firma Jean Gras in Cannes gelieferten Extrakts. Nach bekannter Weise behandelten sie es, in 2 Portionen getrennt, zunächst mit Spiritus und destillierten dann nach Beseitigung des Alkohols im Vakuum das ätherische Öl mit Wasserdampf ab. Aus 2300 g Extrakt wurden gegen 280 g Öl gewonnen von folgenden physikalischen Konstanten: $d_{15°}$ = 0,9293, Verseifungszahl 91,3, entsprechend 32 % Linalylacetat; der Gehalt an Anthranilsäuremethylester stellte sich nach der Methode von Erdmann auf 9,6 %, nach der von Hesse und Zeitschel auf 9,5 %. Infolge der tief dunkelbraunen Farbe des Öles konnte die optische Drehung nicht ermittelt werden. Die andere Extraktportion ergab noch 120 g ätherisches Öl. Besonders bemerkenswert war daran der ungewöhnlich hohe Gehalt an Anthranilsäureester, der zu 15,0 % festgestellt wurde. Es ließ sich nämlich etwa 18 g fester Ester vom Sdp. 104° (4—5 mm Druck), vom Schmp. 24,2° und vom Erstarrungspunkt 23° aus dem Öl isolieren. Hesse und Zeitschel (s. oben) geben den Gehalt an Anthranilsäureester für ein ätherisches Extraktöl zu 6,5 % an. Ihre Angaben der übrigen Konstanten weichen ebenfalls beträchtlich von den von Schimmel u. Co. gefundenen ab, so daß daraus geschlossen werden darf, daß die Zusammensetzung ätherischer Orangenblütenextraktöle ganz erheblichen Schwankungen unterworfen ist.

Zitronenöl. Schimmel u. Co.[2]) erwähnten bereits früher, daß beim Fraktionieren des niedrig siedenden linksdrehenden Vorlaufs von Zitronenöl auch eine Fraktion erhalten wurde, deren Siedepunkt und optisches Verhalten die Anwesenheit von l-Kampfen im Zitronenöl wahrscheinlich mache. Von den Chemikern der Londoner Essence Company wurde diese Vermutung bestätigt. In einer bei 164° (759 mm) siedenden Fraktion konnten dieselben Kampfen durch Überführung in Isoborneol nachweisen; der Schmelzpunkt des von ihnen erhaltenen Isoborneols lag bei 205°. Ver-

---

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, Oktob.
2) Ebenda 1902, Oktob.

suche von Schimmel u. Co.[1]) führten zu demselben Resultate. Bezüglich des Pinens glauben die genannten Chemiker, daß in Zitronenöl nicht allein l-Pinen enthalten ist, sondern ein fast inaktives Gemenge der beiden Modifikationen. Im Zitronenöl sind, abgesehen von den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körpern, bisher folgende nachgewiesen: Kampfen, Phellandren, Limonen, Methylheptenon, Octylaldehyd, Nonylaldehyd, Zitronellal, Terpineol, Zitral, Linalylacetat, Geranylacetat und ein Sesquiterpen. Um ein konzentriertes Zitronenöl, das in Bezug auf Löslichkeit und Intensität des Geruches den höchsten Anforderungen genügt, darzustellen, muß außer Terpen auch das Sesquiterpen entfernt werden. Ein solches Öl ist optisch inaktiv oder schwach rechtsdrehend. Das Sesquiterpen des Zitronenöles gehört zur Klasse der leichten Sesquiterpene. Seine physikalischen Konstanten sind folgende: Siedepunkt 125 bis 127° (8 mm Druck) $d_{15^\circ} = 0{,}8843$ $\alpha_D = -42^\circ$ $n_{D20^\circ} = 1{,}49034$.

Über Hopfenöl; von A. C. Chapman[2]). Verf. hat bereits früher nachgewiesen, daß als der Hauptbestandteil des ätherischen Hopfenöles ein Sesquiterpen, das Humulen, anzusehen ist. Das innerhalb der letzten drei Jahre aus bayerischem und kalifornischem Hopfen destillierte Öl zeigt ein sehr schwaches Drehungsvermögen, es enthält als Hauptbestandteil Humulen neben Myrcen, welches bekanntlich zuerst von Power und Kleber aus dem Bayöl isoliert wurde. Außerdem waren geringe Mengen von Geraniol, Linalool, Linalylisononylat sowie von einem Diterpen nachweisbar.

Meisterwurzelöl von Imperatoria Ostruthium. Die Ausbeute beträgt nach H. Haensel[3]) 1,4%, Geruch und Geschmack erinnern entfernt an Angelika, Reaktion neutral. Das Meisterwurzelöl ist sehr aromatisch, es schmeckt bitterlich gewürzhaft, ist von goldgelber Farbe, zeigt bei 20° C. ein spezifisches Gewicht von 0,8766 und dreht den polarisierten Lichtstrahl um 66° 0,5' nach rechts. In den üblichen Lösungsmitteln zeigt sich Meisterwurzelöl leicht löslich, insbesondere auch in absolutem und 96%igem Alkohol, während von 90%igem Alkohol 15 Teile, von 80%igem Alkohol 33 Teile zur Lösung erforderlich sind. Das Öl beginnt unter gewöhnlichem Druck bei 167° C. zu sieden, bis 183° C. gehen 95% der benutzten Menge unzersetzt über, während der geringe Rückstand verharzt.

Öl von Inula viscosa Desf. (Compositae). Die klebrig anzufühlende Pflanze ist an der ganzen Riviera verbreitet und erfüllt mit ihrem harzig balsamischen Geruch die Luft. 20,8 kg Kraut gaben bei der Destillation 13 g = 0,062% eines dunkelbraunen, dickflüssigen, nicht angenehm riechenden Öls, das bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Paraffin ausschied. Die aus ihm isolierten

---

1) Bericht von Schimmel u. Co. 1903, Oktob. 2) Chem. and Drugg. 1903, 468. 3) Ber. von H. Haensel 1902, IV. Viertelj.

Fettsäuren waren flüssig. Das spezifische Gewicht betrug bei 25° 1,006; S.-Z. = 164,63; E.-Z. = 15,77 [1]).

Isländisch Moosöl. Isländisch Moos, mit gespannten Wasserdämpfen destilliert, gab eine Ausbeute von 0,051 % an ätherischem Öl, dasselbe ist von bräunlicher Farbe und besitzt einen angenehmen, eigenartigen Geruch, es scheidet nach mehrwöchentlichem Stehen Kristalle ab. Isländisch Moosöl reagiert sauer, sein Geschmack ist eigentümlich. Von dem Rohmaterial wurden von H. Haensel [2]) zwei Partien verarbeitet, die insofern ein verschiedenes Resultat gaben, als das aus der ersten gewonnene ätherische Öl rechtsdrehend war, und zwar im 100 mm-Rohr bei 20° C. + 1° 36', während das der zweiten Partie sich als optisch inaktiv erwies. Das spezifische Gewicht des Isländisch Moosöles wurde mit 0,8765 bei 15° C. bestimmt; es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol (96°), Chloroform u. s. w. in jedem Verhältnis löslich, dagegen ist seine Löslichkeit sehr beschränkt in Alkohol von geringerer Stärke; beispielsweise gibt 1 Teil des Isländisch Moosöles mit 100 Teilen eines Alkohols von 80 % noch keine klare Lösung. Als Säurezahl des Öles wurde 72 gefunden, als Verseifungszahl 98.

Kaempferiaöl. Im ätherischen Öle von *Kaempferia Galanga L.* hat P. van Romburgh [3]) früher als Hauptbestandteil den p-Methoxyzimtsäureäthylester nachgewiesen. Bei der kürzlich ausgeführten Untersuchung der flüssigen Anteile des Öles erhielt derselbe Autor eine von 155° bis 165° (30 mm) siedende Fraktion, die sich durch Verseifen in Zimtsäure und Äthylalkohol spalten ließ, also aus Zimtsäureäthylester bestand. Dieser Körper, der fast den vierten Teil des Öles ausmacht, war nur schwierig von einer fast gleich siedenden Substanz zu befreien. Schließlich gelang die Trennung durch Behandeln des Gemisches mit 80 %igem Alkohol, in dem die Hauptmenge des Esters gelöst wurde. Der übrigbleibende Teil wurde durch Kochen mit Kali, Behandeln mit einer Lösung von Brom in Chloroform und Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Auf diese Weise erhielt van Romburgh eine inaktive, farb- und geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt 267,5° (738 mm) und dem spezifischen Gewicht 0,766 bei 26°, die beim Abkühlen vollständig erstarrte. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Formel $C_{15}H_{32}$ ermittelt. Der einzige bisher bekannte Kohlenwassersoff dieser Zusammensetzung ist das von Krafft beschriebene Pentadekan, dessen Eigenschaften mit dem gefundenen Körper so gut übereinstimmen, daß an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Mehr als die Hälfte des flüssigen Anteils des Kaempferiaöles besteht aus diesem Paraffin [4]).

Karboxyäthyl-Kampfer stellte L. Dokkum [5]) dar, indem er

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, Oktob. 2) Ber. von H. Haensel, Pirna 1903, III Viertelj. 3) Dies Bericht 1900, 324. 4) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, April. 5) Pharm. Weekbl. 1903, No. 1.

Kampfer in 90 %igem Spiritus auflöste, die berechnete Menge alkoholischer Natronlauge zufügte und unter Abkühlung soviel Chlorameisensäureäthyläther zutröpfeln ließ, daß nach der Berechnung noch ein geringer Überschuß davon bleibt. Unter Abscheidung von Chlornatrium bildet sich dann der Äther. Man verdünnt nun das Reaktionsprodukt mit Wasser, trennt den obenaufschwimmenden Äther von der Lauge, wäscht ihn gut mit Wasser aus, trocknet mit MgO und filtriert. Karboxyäthyl-Kampfer bildet eine leichte farblose in Alkohol und Äther lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spez. Gewichte 0,915.

O. Manasse [1]) berichtete zur Kenntnis des *Oxykampfers*. Die frühere Mitteilung des Verfassers, daß der Oxykampfer mit Alkalien keine Salze bilde, erwies sich als irrtümlich. Übergießt man denselben mit 50 % Natron- oder Kalilauge und schüttelt mit Äther durch, so hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers das Natrium- bezw. Kaliumsalz in glänzenden Blättchen. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt Dissoziation des Salzes. Die Ätherifizierung des Oxykampfers vollzieht sich sehr leicht. Löst man ihn in der doppelten Gewichtsmenge ganz wasserfreier, 5—9 %iger methylalkoholischer Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit der Methyläther des Oxykampfers $C_8H_{14}<{CH.O.CH_3 \atop CO}$ in schönen prismatischen Kristallen aus, die bei 149—150° schmelzen. Der Methyläther ist geruch- und geschmacklos, in Wasser so gut wie unlöslich, in Äther leicht löslich. Der analog erhaltene Äthyläther $C_8H_{14}<{CH.O.C_2H_5 \atop CO}$ kristallisiert in viereckigen, bei 85—86° schmelzenden Tafeln. Diese beiden festen Alkylderivate lassen sich durch Salzsäure oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre leicht verseifen. Es wird aber dabei eine isomere Form des Oxykampfers erhalten, welche Verf. als β-Oxykampfer bezeichnet. Letzterer schmilzt bei 212—213°, während α-Oxykampfer bei 203—205° schmilzt. — Durch Behandlung mit Natrium und Alkohol wird Oxykampfer in das entsprechende Glykol übergeführt, welches glänzende, bei 230—231° schmelzende Blättchen bildet.

Über Thioderivate des Kampfers. Schlebusch hatte vor einer Reihe von Jahren durch Erhitzen von Kampfer mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung federartige Kristalle erhalten, welche er für Thiokampfer hielt. Nach neuerdings von H. Wuyts [2]) vorgenommenen Untersuchungen wird Kampfer von Schwefelammonium in Sulfid umgewandelt; die Reaktion findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam statt. Beim Erhitzen von festem Schwefelammonium, das man aus alkoholischer Lösung durch aufeinanderfolgende Sättigung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff erhält, mit Kampfer und etwas Alkohol auf 150° ge-

1) Ber. d. D chem. Ges. 1902, 3811. 2) Ebenda 1903, 36. 863; d. Pharm. Ztg. 1903. 424.

langt man nach 20 Stunden zu einer fast quantitativen Umwandlung des Kampfers in ein bisher nicht trennbares Gemisch von Di- und Tri-Sulfid. Dasselbe zersetzt sich beim Destillieren in Thiokampfer, Thioborneol und Schwefel. Thiokampfer ist rot gefärbt, was Gattermanns Annahme bestätigt, daß die Thiokarbonylgruppe eine chromophore sei. Die verschiedenen Thioderivate sind optisch aktiv: Das Sulfid und das Thioborneol sind rechtsdrehend, während Thiokampfer linksdrehend ist.

Kamphokarbonsäure. J. W. Brühl[1]) gibt eine neue Darstellungsweise an. In Benzol gelösten Kampfer bringt man in ein mit Rührwerk, weitem Luftkühler und Gasleitung versehenes Gefäß, setzt etwas mehr als 2 Mol. Natriumamid hinzu und erhitzt unter Einleiten von CO_2 zum Sieden, bis sich die weiße voluminöse Ausscheidung von kamphokarbonkohlensaurem Natrium nicht mehr vermehrt. Nach dem Erkalten wird vom Benzol getrennt, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zersetzt, wobei unter Entwickelung von CO_2 schneeweiße Kamphokarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3$ sich ausscheidet und durch Umkristallisieren gereinigt wird. Die Kamphokarbonsäure bildet zweierlei Arten von Natriumsalzen: ein monomolekulares $C_{11}H_{15}O_3Na$, welches innerhalb dissoziierender Medien, wie Wasser, Alkoholen u. s. w. entsteht, und ein bimolekulares $C_{22}H_{31}O_6Na$, welches nur innerhalb schlecht oder nicht dissoziierender Medien, wie Äther und Benzol, erzeugt wird. Ersteres ist in Benzol sehr wenig, letzteres reichlich löslich.

Kampferöl. Schimmel & Co.[2]) haben die Entflammungspunkte des leichten und des schweren Kampferöles in einem amtlich geprüften Apparat ermitteln lassen. Das Resultat war folgendes: Leichtes Kampferöl: Barometerstand 750 mm, Temperatur bei Beginn 18°, Entflammungspunkt 55°. Da mit dem Abelschen Apparat der Entflammungspunkt des schweren Kampferöles nicht zu ermitteln war, so wurde die Erwärmung mittelst eines Ölbades bewirkt und die Entzündung in gleicher Weise von Grad zu Grad geprüft. Eine eigentliche Entflammung unter explosiver Verlöschung der Zündflamme war nicht zu beobachten, wohl aber entwickelte das Öl, bei 160° beginnend, Dämpfe, die durch die Zündflamme zur Verbrennung gebracht wurden. Daß Terpineol im Kampferöl vorkommt, ist von Sch. u. Co. vor vielen Jahren festgestellt worden. Damals haben sie sich zu dessen Nachweis mit den Reaktionsprodukten begnügt, die die zwischen 215° und 220° siedenden Ölanteile lieferten. Es ist nun gelungen, das Terpineol aus dem Kampferöl in reinem Zustande, und zwar als festes Produkt zu isolieren, dadurch daß aus dem Gemisch der drei Körper zunächst der Kampfer möglichst entfernt wurde. Es wurden zu dem Zwecke 600 g einer Kampferölfraktion, deren Siedepunkt unterhalb desjenigen des Safrols lag, zwei- bis dreimal im Vakuum fraktioniert und die dabei erhaltenen zwischen 98° und 103°

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36. 1305.
2) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, Oktob.

(10 mm Druck) siedenden Anteile in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin behandelt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das nicht in Reaktion getretene Öl von dem entstandenen Kampferoxim mittels Wasserdampf abgetrennt. Durch mehrmaliges Rektifizieren des Öles unter Atmosphärendruck wurden Fraktionen vom Sdp. 216° bis 218°, 218 bis 219° und 219 bis 221°, erhalten, von welchen besonders die beiden letzten, wenn sie in Kältemischung aufbewahrt wurden, schwerflüssige Öle bildeten und auf Impfen mit einem Terpineolkristall kristallinisch erstarrten. Die Kristalle schmolzen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 34 bis 35°. Die physikalischen Konstanten waren folgende: $d_{15°}$ = 0,9391; $\alpha_{D_{21°}}$ = —2° 45′ (20 mm); Sdp. 99 bis 100° (9 bis 10 mm Druck). Das isolierte Terpineol war also l-Terpineol vom Schmp. 35°. Die Mutterlaugen des kristallisierten Körpers dienten zur Darstellung des Phenylurethans vom Schmp. 112° und des Nitrosochlorids. Das Piperidinderivat des letzteren schmolz bei 158 bis 159°. Im Anschluß an den hiermit gelieferten endgültigen Beweis für das Vorhandensein von Terpineol im Kampferöl haben Sch. u. Co. sich bemüht, noch einmal das Vorkommen von Kampfen festzustellen. Dieses Terpen war bereits im Jahre 1894 von denselben im Kampferöl nachgewiesen worden; da indessen die Gegenwart größerer Mengen Pinen den Nachweis von Kampfen erschwert, so war ein einwandfreies Resultat nicht erhalten. Eine Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation ist nicht möglich, immerhin konnte aber jetzt bei Verarbeitung des Vorlaufes einer sehr großen Menge Kampferöl durch lange fortgesetztes Fraktionieren zwei Hauptmengen abgeschieden werden, von denen die eine vorwiegend aus Pinen bestand, die andere reichliche Mengen Kampfen enthielt.

Klettenwurzelöl. Mit gespannten Wasserdämpfen destilliert, lieferte die Klettenwurzel eine Ausbeute von 0,065 % an ätherischem Öl. Das ätherische Klettenwurzelöl reagiert sauer, ist von bräunlicher Farbe und eigentümlichem angenehmen Geruch, anfangs brennend, später etwas bitter schmeckend. Zwei verschiedene Partien von Radix Bardanae, gesondert bearbeitet, gaben bezüglich des spezifischen Gewichtes und des Erstarrungspunktes verschiedene Resultate, die sich erklären lassen aus den verschiedenen Arten der Klettenwurzel, die bei der Sammlung nicht getrennt zu werden pflegen. 1. Partie: Spezifisches Gewicht bei 22° C. = 0,8925, bei 20° C. kristallinisch erstarrend, bei 22° C. flüssig. 2. Partie: Spezifisches Gewicht bei 35° C. = 0,8808, bei 23,5° C. kristallinisch erstarrend, bei 30° flüssig. Säurezahl und Verseifungszahl wurden beide zu 109 gefunden. Ein Teil des festen Öles wurde der Rektifikation im Wasserdampfstrome bei gewöhnlichem Druck unterworfen und hierbei 40 % der angewandten Menge als ein bräunliches, erst bei etwa —20° C. fest werdendes Öl gewonnen, das denselben Geruch und Geschmack besaß wie das Ausgangsprodukt. Es unterscheidet sich aber von dem rohen Öl durch seine optische Aktivität (α_D = +1° 12′), sein spezifisches Gewicht und

die Säurezahl. Das erstere wurde bestimmt zu 0,8881 bei 20° C., die letztere zu 50 gegenüber der Säurezahl 109 des rohen Öles. Nachdem das Residuum der Rektifikation, das eine braune, feste Masse bildet, in ätherische Lösung gebracht und mit stark verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt worden war, ließ sich eine Säure isolieren, die durch mehrfaches Umkristallisieren ihres Natriumsalzes aus heißem Wasser und zuletzt der freien Säure aus Eisessig, vollkommen gereinigt wurde. Die in reinem Zustande schneeweiße Säure ist löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schmilzt bei 62° C. und erstarrt bei 60° C.[1]).

Kobuschiöl. Das aus den frischen Blättern und Zweigen des Kobuschibaumes *Magnolia Kobus D. C.* mit einer Ausbeute von etwa 0,45 % gewonnene Öl ist von hellgelber Farbe und hat folgende Eigenschaften: $d_{15^\circ} = 0{,}9642$; $\alpha_D = -1^\circ\ 6'$; S.-Z. = 1,5; E.-Z. = 8,87; löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, die stark verdünnte Lösung zeigt Opaleszenz. Der Geruch des Öles erinnert an Sassafrasöl und läßt einen reichlichen Gehalt an Safrol vermuten; außerdem enthält das Öl u. a. geringe Mengen Citral. Die das Öl liefernde Magnolienart kommt hauptsächlich im zentralen Teile Japans vor; die Destillation des Öles findet von Juli bis September statt [2]).

Die englischen Lavendelöle zeigen von den französischen Produkten vielfache Unterschiede, was zum Teil darauf zurückgeführt werden darf, daß die englischen Destillateure, wie J. C. Umney [3]) aus eigener Anschauung mitteilte, nicht das Gesamtresultat ihrer Destillation mischen und dann an den Markt bringen, sondern daß sie mit einer gewissen Willkür eine erste und zweite Fraktion unterscheiden und beide gesondert verkaufen. Hierdurch erklärt sich das niedrige spez. Gewicht mancher Handelssorten, welches z. T. nicht einmal die vom D. A.-B. vorgeschriebene unterste Grenze von 0,885 erreicht. Auch der Gehalt an Linalylacetat dieser leichteren Fraktionen bewegt sich bedeutend unter der Grenze des Normalen. Dabei sind jedoch diese den Ansprüchen des Arzneibuches nicht genügenden Öle feiner im Geruch als die schwereren Produkte, so daß vom kaufmännischen Standpunkte des Produzenten aus die erwähnte Teilung des Destillates wohl gerechtfertigt erscheint. Nicht geteilte englische Lavendelöle zeigten ein mittleres spez. Gewicht von 0,889. Das waren aber Öle, die einer Plantage entstammten, welche auf schwerem lehm- und kalkreichem Boden stand. Auf leichterem Boden gezogene Lavendelpflanzen liefern nach Umneys Beobachtungen Öle von höherem spez. Gewicht. Auch die Höhenlage der Plantagen beeinflußt die Art des zu gewinnenden Öls. Verfasser befürwortete schließlich eine Reduktion des niedrigsten zulässigen spez. Gewichts für Lavendelöl auf 0,883.

---

1) Ber. v. H. Haensel, Pirna 1903, III. Viertelj.
2) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, Oktob.
3) Chem. and Drugg. 1903, Nr. 1240; d. Pharm. Ztg. 1903, 974.

Lavendelöl. Bisher waren im französischen Lavendelöl, Linalool, Linalylacetat, -butyrat, -valerianat (?), Geraniol, Pinen, Cineol und Kumarin nachgewiesen. Schimmel u. Co. [1]) haben neuerdings die Untersuchung des Öles wieder aufgenommen und die Kenntnis dieses Öles um einige wichtige Körper vermehrt. Sie fanden in dem Öle weiterhin Valerylaldehyd, Amylalkohol, ein den Geruch bedingendes Keton, d-Borneol, sowie die Essigsäure- und Capronsäureester des Geraniols. Die Frage welcher Amylalkohol vorlag, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, wahrscheinlich ein Gemenge von Isoamylalkohol mit einem Isomeren. Das Keton ist wahrscheinlich Äthylamylketon. Durch Oxydation ergab letzteres Capronsäure vom Schmp. 203 bis 206° und ließ mithin darauf schließen, daß die Amylgruppe normal konstituiert ist.

Lemongrasöl. Neuerdings erhielten Schimmel u. Co. [2]) wieder zwei Muster Andropogonöle vom Governement Laboratory in Jamaica zugesandt. Das eine dieser Öle war als aus Andropogon Schoenanthus gewonnen, bezeichnet; es riecht aber so ausgesprochen nach Lemongrasöl, daß Sch. u. Co. es als solches bezeichneten. Es unterscheidet sich vorteilhaft von dem Antiguaöl durch seinen bedeutend höheren Aldehydgehalt — 83,5 % gegen dort 48,2 % —, teilt aber mit diesem die Unlöslichkeit in 70 und 80 %igem Alkohol; 90 %iger und absoluter Alkohol lösen anfangs klar, verursachen aber bei weiterem Zusatze starke Trübungen. In seinen physikalischen Eigenschaften zeigt das Öl keine sonderlich großen Abweichungen von den sonst beobachteten: $d_{15°}$ 0,8922, α_D (100 mm) — 0° 9′ und $n_{D20°}$ 1,48825.

Aceton als Verfälschungsmittel für Lemongrasöl. Das geringe spez. Gewicht des Öles veranlaßte Parry [3]) eine genauere Untersuchung zu machen, die die Anwesenheit von Aceton ergab. Das Öl hatte das spez. Gewicht 0,893, die Drehung — 1° 50′, es war in 3 Teilen 70 %iger Alkohol löslich und gab bei der Zitralbestimmung einen scheinbaren Gehalt von 76 %.

Westindisches Limetteöl. Von dem Öl kommen zwei verschiedene Arten in den Handel, das handgepreßte und das destillierte. Als eine merkwürdige Erscheinung bezeichnete es H. Haensel [4]), daß das spezifische Gewicht des terpenfreien Limetteöles aus dem destillierten Öl höher ist als dasjenige, welches aus dem handgepreßten Öle gewonnen wird, während bei den rohen Ölen das umgekehrte Verhältnis stattfindet. Das spezifische Gewicht des destillierten Öles liegt nämlich bei 0,859, das des handgepreßten bei 0,883, während die nachfolgenden Zahlen, aus vergleichenden Ermittelungen, das umgekehrte Verhältnis zeigen.

---

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, April und Oktober.
2) Ebenda April. 3) The Chem. and Drugg. 62, 1903, 768.
4) Ber. von H. Haensel, Pirna 1903, I. Viertelj.

	Destilliertes Öl terpenfrei	Handgepreßtes Öl
Spezifisches Gewicht bei 15° C.	0,9165	0,8905
Polarisation 100 mm-Rohr	+1,1	—8,4
Refraktometerzahl bei 20° C.	92,5	92,4
» » 25° C.	88,7	88.0
Brechungsindex » 20° C.	1,4854	1,4853
» » 25° C.	1,4832	1,4829.

Maticoöl untersuchten E. Fromm und K. van Emster[1]). Unter dem Namen Maticoblätter kommen sehr verschiedene Drogen in den Handel. Aus den in früheren Zeiten importierten Blättern erhielt man 1—3,5 % eines Öles vom spez. Gew. 0,93—0,99, aus welchem Flückiger s. Z. den Maticokampfer isolierte. In neuer Zeit eingeführte Blätter liefern 3—6 % Öl vom spez. Gewicht 1,06—1,13. Ein von Schimmel & Co. erhaltenes Maticoöl hatte bei 15° 1,123 spez. Gewicht und zeigte beim Erwärmen das charakteristische Aroma der Maticoblätter. Es lieferte keinen Maticokampfer und bestand, wie die fraktionierte Destillation zeigte, im wesentlichen aus einer einzigen Substanz, welche die Verff. als Maticoäther bezeichnen. Der Maticoäther $C_{14}H_{18}O_4$ bildet, frisch destilliert, ein hellgelbes, schwach fluoreszierendes Öl vom spez. Gew. 1,136 bei 17°. Es siedet bei 282—285° und enthält, wie die Untersuchung gezeigt hat, weder Karboxyl-, noch Karbonyl-, noch Karbinolgruppen, sodaß anzunehmen ist, daß sämtliche Sauerstoffatome der Verbindung $C_{14}H_{18}O_4$ als Äthersauerstoff gebunden sind. Bei der Oxydation von Maticoäther mit 5 %iger Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur wurden zwei kristallisierende Produkte erhalten, Maticoaldehyd $C_{10}H_{10}O_5$ vom Schmp. 88° und Maticosäure $C_{10}H_{10}O_6$ vom Schmp. 138°; bei der Anwendung von 2 %iger Permanganatlösung wurde statt der Maticosäure die Homomaticosäure $C_{11}H_{12}O_6$ vom Schmp. 96° erhalten. Letztere kristallisiert aus heißem Wasser in schönen Nadeln und ist in Alkohol, Äther und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie enthält zwei Methoxylgruppen; ihr Baryumsalz entspricht der Formel $Ba(C_{11}H_{11}O_6)_2 + H_2O$. — Maticoaldehyd $C_{10}H_{10}O_5$ enthält ebenfalls zwei Methoxylgruppen und kristallisiert aus 50 %igem Weingeist in weißen, bei 88° schmelzenden Nadeln; in Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. — Maticosäure $C_{10}H_{10}O_6$, gleichfalls mit zwei Methoxylgruppen, bildet weiße, bei 138° schmelzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, in Äther, Alkohol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Baryumsalz $Ba(C_{10}H_9O_6)_2$ bildet blumenkohlförmige Kristalldrusen.

Ein neues Fälschungsmittel für Oleum Menthae piperitae; von C. T. Bennett[2]). Bei der Untersuchung eines Pfefferminzöles, welches in seinen äußeren Eigenschaften nichts Auffälliges zeigte,

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35. 4347.
2) Chem. and Drugg. 1903, 591.

machte der Verf. die Entdeckung, daß das Öl mit wenigstens 15 % Triacetin verfälscht war. Triacetin wurde bisher nur in dem Öle aus den Samen von Evonymus europaeus als natürlicher Bestandteil aufgefunden, in anderen ätherischen Ölen wurde es bisher nicht nachgewiesen. Das Triacetin wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation des verfälschten Öles und weitere Untersuchung der unter 22 mm Druck bei 170° C. übergehenden Bestandteile (spezifisches Gewicht, optische Drehung, Refraktionsindex, Verseifung) erkannt.

Amerikanisches Pfefferminzöl war nach Schimmel & Co.[1]) häufig gefälscht. Bezüglich des spezifischen Gewichtes und der optischen Eigenschaften wichen solche Öle wesentlich von normalen Destillaten ab, vor allem fielen dieselben durch ihre schwere Löslichkeit auf. Der Mentholgehalt war ein entsprechend niedriger. Eine Probe war in 15—20 Volumen absoluten Alkohols nur trübe löslich; die genauere Untersuchung ergab hier einen Zusatz von etwa 60 % Mineralöl.

Die Prüfung des Pfefferminzöles auf den Geschmack hält v. d. Wielen[2]) für eins der besten Kriterien für die Güte des Öles. Dabei macht er darauf aufmerksam, daß in den Fällen, wo es auf den Geschmack ankommt, in erster Linie bei den Pfefferminzkuchen, ein Ersatz des Öles durch Menthol durchaus nicht anzuraten ist. Die übrigen Inhaltstoffe des Öles (Menthon, Menthylester u. s. w.) haben einen wesentlichen Anteil am Wohlgeschmack desselben. Man kann sich leicht davon überzeugen, indem man einerseits Menthol, anderseits Pfefferminzöl acetyliert und mit den so gewonnenen Produkten Pfefferminzkuchen darstellt. Man schmeckt dann die kühlende Wirkung des Öles in keiner von beiden Proben mehr, dagegen zeigt das acetylierte natürliche Öl im Gegensatz zu dem acetylierten Menthol den spezifischen Pfefferminzgeschmack in hohem Maße.

Studien in der Mentholreihe. Derivate des Menthols und des Pulegons; von Beckmann[3]).

Über Mentholbromid und -Jodid; von Kondakow und Schindelmeiser[4]).

Über Jatrevin; von A. Grunow und F. Niemann[5]). Das Jatrevin ist ein Kondensationsprodukt von Menthokampfer und Isobutylphenol, das sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser und Äther löst. Es ist eine helle, klare Flüssigkeit, die einen aromatischen, pfefferminzartigen Geruch besitzt. Das Mittel wird von der Firma P. Kerkow & Co. hergestellt. Die desinfizierende Kraft des Jatrevins reicht an die des Phenols, Lysoforms u. s. w. nicht heran. Es tötet z. B. erst in 8 %iger Lösung in 3 Minuten Staphylokokken ab; aber das Präparat soll auch nicht in Konkurrenz

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1903, April. 2) Pharm. Weekbl. 1903, Nr. 18; d. Pharm. Ztg. 1903, 446. 3) Vortrag, gehalten auf der Vers. Deutsch. Naturforscher und Ärzte in Kassel 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 669. 4) Journ. f. prakt. Chem. 1903, Heft 4. 5) Allg. med. Zentr.-Ztg. 1903, 928.

mit antiseptischen Mitteln treten, vielmehr soll es seine antibakteriellen Eigenschaften in der Inhalationstherapie betätigen. Das Jatrevin wurde bisher bei Kranken, die an akuten oder chronischen Katarrhen der oberen Luftwege bezw. an Tuberkulose litten, angewandt. Zur Verstäubung wurden 2½ %ige bis 5 %ige Lösungen benutzt. Die Zeit der einzelnen Sitzungen wurde binnen kurzem auf eine Stunde täglich ausgedehnt. Verff. empfehlen nach ihren Erfahrungen die Errichtung von Inhalationsanstalten für Tuberkulöse.

Über die Konstitution des Myristicins und sein Vorkommen im französischen Petersilienöl; von H. Thoms [1]).

Die Methode zur *Wertbestimmung des Nelkenöles,* welche Thoms bereits vor 12 Jahren ausgearbeitet hat, änderte derselbe [2]) auf Grund neuerer Erfahrungen etwas ab und gab derselben folgende Fassung: 5 g Nelkenöl werden mit 20 g Natronlauge (15 %ig) übergossen und auf dem Wasserbade ½ Stunde lang erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab. Der Inhalt des Becherglases wird noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr gegeben und die sich gut und bald absetzende warme Eugenol-Natronlösung in das Becherglas zurückgegeben. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 ccm Natronlauge (15 %ig) und vereinigt diese mit der Eugenol-Natronlösung. Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die Bildung des Benzoyleugenols sogleich vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Man verfährt nun weiter genau so, wie früher angegeben: Man filtriert nach dem Erkalten die über dem erstarrten Ester befindliche Flüssigkeit ab, spült mit 50 ccm Wasser die etwa auf das Filter gelangten Kriställchen in das Becherglas zurück und erwärmt, bis der Kristallkuchen wieder ölförmig geworden ist. Man läßt nach sanftem Umschütteln abermals erkalten, filtriert die überstehende klare Flüssigkeit ab und wäscht in gleicher Weise noch zweimal mit je 50 ccm Wasser den wieder geschmolzenen Kuchen aus. Das dann im Becherglase zurückbleibende Benzoyleugenol ist von Natriumsalz und überschüssigem Natron frei. Es wird noch feucht in demselben Becherglas mit 25 ccm Alkohol von 90 % übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist. Man setzt das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fort, bis das Benzoyleugenol in klein kristallinischer Form sich ausgeschieden hat. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt nunmehr auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den klein kristallinischen Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder einlaufen. Es werden

1) Vortrag, gehalten auf der Vers. Deutsch. Naturforscher etc. zu Kassel 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 687. 2) Ebenda 671.

bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden. Man drängt die auf dem Filter im Kristallbrei noch vorhandeue alkoholische Lösung mit soviel Alkohol von 90 Gewichtsprozent nach, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° ausgetrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. (Von 25 ccm 90%igen Alkohols werden bei 17° = 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.) Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g), und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel

$$\frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,.\,b.}$$

Man findet so die in dem Nelkenöl enthaltene Gesamtmenge Eugenol, also sowohl das freie wie das veresterte. Daß die Methode tatsächlich mit hinreichender Genauigkeit arbeitet, belegte Verf. durch die Analysenergebnisse mit einigen künstlich hergestellten Eugenolgemischen.

Nelkenöl enthält nach Schimmel & Co.[1]) geringe Mengen von Benzoesäure in Gestalt ihres Methylester. Zur Bestimmung des Eugenols empfehlen Sch. & Co. folgendes von Umney vorgeschlagenes, durch die Verf. modifizierte Verfahren: 10 ccm Öl werden in einer Bürette mit 5%iger Natronlauge längere Zeit durchgeschüttelt und das Gemisch sodann der Ruhe überlassen, nur wird durch zeitweises leichtes Drehen des Gefäßes um seine Längsachse dafür gesorgt, daß auch an der Glaswand haftende Öltropfen aufsteigen. Die nicht an Alkali gebundenen Anteile des Öles werden volumetrisch bestimmt und der Eugenolgehalt aus der Differenz der ursprünglichen Ölmenge und der Nichtphenole gefunden.

Nelkenwurzelöl, das bisher noch nicht dargestellt worden ist, stellte H. Haensel[2]) her. Die Ausbeute betrug 0,022 % ätherisches Öl von neutraler Reaktion. Das Öl ist von dunkel braunroter Farbe, hat einen aromatischen, dem des Nelkenöles entfernt ähnelnden Geruch und schmeckt brennend bitter. Sein spezifisches Gewicht wurde bei 13½° C. mit 1,037 bestimmt. Das polarimetrische Verhalten ließ sich, der dunklen Farbe des Nelkenwurzelöles wegen, nur in der Verdünnung beobachten. Für das unverdünnte Öl umgerechnet ergab sich im 100 mm-Rohr eine optische Drehung von — 2,10. Nelkenwurzelöl löst sich leicht und vollkommen in absolutem Alkohol und 90%igem Sprit, von 80%igem Sprit sind 480 Teile zu einer klaren Lösung erforderlich.

Öl von Psoralea bituminosa L. (Papilionaceae). Die Pflanze hat, besonders wenn sie gerieben wird, einen starken, asphaltähn-

1) Ber. v. Schimmel & Co., 1903, April.
2) Ber. v. H. Haensel, Pirna 1903, I. Viertelj.

lichen Geruch. Die Blätter waren früher als Herba Trifolii bituminosi offizinell und wurden als Heilmittel gegen allerhand Leiden gebraucht. Schimmel & Co.[1]) erhielten bei der Destillation aus 20,5 kg trockenen Krautes 10 g = 0,048 % eines bei gewöhnlicher Temperatur halbfesten Öles, das aber den bituminösen Geruch des Ausgangsmaterials auch nicht im geringsten mehr besaß. Es ließen sich daraus Fettsäuren abscheiden, deren Schmelzpunkt zwischen 38° und 40° lag (Laurinsäure?). Das spezifische Gewicht des Öles betrug 0,8988 bei 25°; S.-Z. = 57,18; E.-Z. = 12,25.

Künstliches Rosenöl. Nach langen und kostspieligen Versuchen ist es der Firma E. Sachsse & Cie.[2]), Leipzig, nunmehr gelungen, ein neues verbessertes künstliches Rosenöl darzustellen, welches nicht nur in seiner äußeren Beschaffenheit, sondern auch im Geruche als ein hervorragender Ersatz für das natürliche bulgarische Rosenöl gelten kann.

	Rosenöl künstl. „Sachsse"	Ia bulgar. Rosenöl
spez. Gew. bei 20° C.	0,8634	0,855— 0,870
opt. Drehung . . .	— 4° 10′	bis — 4°
Verseifungszahl . . .	14,7	10—17
Stearoptengehalt . .	bis 15 %	10—15 %

Darstellung eines neuen, rosenartig riechenden Alkohols $C_{10}H_{18}O$ und Herstellung synthetischer Blumengerüche mit Hilfe dieses Alkohols. Die ungesättigten, aliphatischen Terpenalkohole der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, welche zwischen 195 und 200° C. sieden und bei ihrer Oxydation mit Chromsäuregemisch Citrale geben (Linalool, Coriandrol, Lavendol u. a.), ferner Geraniol und ungesättigte aliphatische Terpene $C_{10}H_{16}$, welche durch Hydratation in Linaloole übergeführt werden können (z. B. Mircen, Linaloen) lassen sich durch ein Gemisch von Eisessig mit wenig Schwefelsäure bei niedriger Temperatur oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in einen neuen, rosenartig riechenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$ überführen. Die Umwandlung des Linalools, an dessen Stelle auch seine Fettsäureester bezw. Öle, welche diesen Alkohol oder dessen Ester enthalten (z. B. Petitgrainöl) verwendet werden können, in den neuen Alkohol kann auch durch andere Fettsäuren oder aromatische Säuren oder andere Säureanhydride bewirkt werden; ebenso können an Stelle von Schwefelsäure andere Säuren oder analog wirkende Mittel, wie Chlorzink, Natriumacetat u. s. w., angewendet werden. Je nach der Natur des umlagernden Mittels ist höhere oder niedrigere Temperatur, unter Umständen auch Druck bei der Darstellung erforderlich. — Beispielsweise werden 2 kg Linalool mit 3 kg Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt und mit alkoholischem Kali verseift. Das verseifte mit Wasserdampf übergetriebene Öl wird behufs Entfernung von den bei der Reaktion gebildeten Terpenen und des unangegriffenen Linalools im Vakuum fraktioniert. Die

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1903, Okt. 2) Pharm. Ztg. 1903, 844.

höher siedenden Fraktionen, welche hauptsächlich aus Terpineol, Geraniol und dem neuen, rosenartig riechenden Alkohol bestehen, werden dann mit Phthalsäureanhydrid in benzolischer Lösung 1½ Stunde gekocht, wobei die sauren Phthalsäureester des Geraniols und des neuen Alkohols entstehen, während Linalool und Terpineol nicht angegriffen werden. Aus dem mit Petroläther verdünnten und abgekühlten Reaktionsprodukte wird das nicht in Reaktion getretene Phthalsäureanhyhrid durch Filtrieren entfernt, das Filtrat durch Destillation von Petroläther und Benzol befreit und die zurückbleibenden, einen dicken Sirup darstellenden, sauren Phthalsäureester in verdünnter Sodalösung aufgenommen. Diese Lösung wird so lange ausgeäthert, bis der Äther keine riechenden Substanzen mehr aufnimmt, und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die gereinigten sauren Phthalsäureester abscheiden. Aus letzteren erhält man durch Verseifen mit alkoholischem Kali, Fällen mit Wasser und Rektifizieren mit Wasserdampf oder im Vakuum den noch geraniolhaltigen neuen Alkohol, welcher durch Behandlung mit wasserfreiem, gepulvertem Chlorcalcium, mit welchem nur das Geraniol eine feste, in Petroläther unlösliche Verbindung eingeht, vom Geraniol befreit wird. — Der neue Alkohol bildet ein farbloses Öl vom spez. Gew. 0,882 bei 15° C. und dem Sdp. 226° C. Er ist optisch inaktiv und unterscheidet sich vom Geraniol dadurch, daß er mit Chlorcalcium keine feste, in Petroläther unlösliche Verbindung bildet. — Wegen seines sehr feinen Rosengeruches ist er sehr geeignet zur Herstellung künstlicher Blumengerüche, sowohl allein, wie in Verbindung mit Geraniol oder anderen Riechstoffen; seine Verwendung zu diesem Zwecke ist ebenfalls Gegenstand des Patentes. Franz. Pat. 329529, Heine & Co.[1]).

Über *Sandaraköl;* von H. Haensel[2]). Sandarak gab, nach Zerkleinerung mit gespannten Wasserdämpfen destilliert, eine Ausbeute an ätherischem Öl von 0,26 %. Sandaraköl ist von goldgelber Farbe, von aromatischem Geruch, an frisches, aus Fichtenharz gewonnenes Öl erinnernd, sein Geschmack ist kampferartig bitter. Bei 15° C. hat Sandaraköl eine Dichte von 0,8781 und dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts bei 20° in 100 mm Rohr um 67° 60'. Die bei gewöhnlichem Druck vorgenommene Siedepunktsbestimmung ergab, daß Sandaraköl bei 167° C. zu sieden beginnt und bis 170° nicht weniger als 90 % der angewandten Menge farblos und unzersetzt überdestillierten, was auf eine ziemlich konstante Zusammensetzung des Sandaraköles hinweist. Bis 185° C. gingen die letzten Spuren desselben, die allerdings brenzlich rochen, über und nur ein minimaler Rückstand blieb verharzt zurück. In den üblichen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol, Petroläther u. s. w., auch in Eisessig ist Sandaraköl leicht und klar löslich.

Die Untersuchung von Oleum Santali und Oleum Menthae

1) Chem.-Ztg. 1903, 975. 2) Ber. v. H. Haensel 1903, Juli.

piperitae; von P. van der Wielen[1]). I. *Oleum Santali.* Die Prüfung von Sandelholzöl erstreckte sich auf das spezifische Gewicht und die Löslichkeit in 5 Teilen verdünntem Spiritus, Zedernholzöl (Ol. Junip. virginian.) löst sich in 10—20 Teilen starkem Spiritus. Verf. zieht nun noch als wertvoll die Bestimmung des Santalolgehaltes heran, und zwar nach der Methode von Schimmel & Co., nur nimmt er statt 20 g Öl nur 5 g in Arbeit. Diese werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat anderthalb Stunden in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler gekocht. Dann wird mit Wasser, dem 10 % Chlornatrium zugesetzt ist, ausgeschüttelt, bis die ablaufende Lösung neutral reagiert; es geschieht am besten in einem Scheidetrichter. Dem so erhaltenen Öl fügt man etwa 2 g getrocknetes Natriumsulfat oder besser noch 2 g Chlorcalcium zu. 3 g von dem so ohne Filtrieren erhaltenen Öl werden mit 25 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge eine halbe Stunde gekocht, dann wird mit Normalsäure die nicht verbrauchte Menge Kalilauge bestimmt. Schimmel stellt nun nach der Chapotaeautschen Formel für Santalol $C_{15}H_{26}O$ oder, um den Alkoholcharakter zu bezeichnen, $C_{15}H_{25}OH$ folgende Berechnung auf:

$$\underset{\substack{\text{Santalol}\\222}}{C_{15}H_{25}OH} + \underset{\substack{\text{Essigsäure}\\60}}{CH_3 . COOH} = \underset{\substack{\text{Santalylacetat}\\222 + 42.}}{C_{15}H_{25}O . CH_3CO} + H_2O$$

Bezeichnet man die Menge acetyliertes Öl, welche verseift ist, mit S, die Anzahl der zur Verseifung notwendigen Kubikzentimeter Normallauge mit a, dann ist die Quantität Sandelholzöl, welche S Gramm acetylierten Öls entspricht, S—0,042 a g, und die Menge Santalol, welche darin enthalten ist, 0,222 a g, also der Prozentgehalt P an Santalol

$$P = 100 \times \frac{0{,}222\,a}{S - 0{,}042\,a} = \frac{22{,}2\,a}{S - 0{,}042\,a}.$$

Als Verfälschungsmittel dienen Alkohole. Von Wichtigkeit ist auch die Bestimmung des Drehungsvermögens; es beträgt bei einer Rohrlänge von 100 mm und 15° C. —17° bis —19°. II. *Oleum Menthae piper.* Das D. A.-B. IV verlangt für Pfefferminzöl ein spez. Gew. von 0,900—0,910 und die Löslichkeit in 4—5 Teilen Spir. dilutus; bevorzugt wird das englische Mitcham-Öl, das amerikanische hat ein etwas höheres spezifisches Gewicht und wird weniger geschätzt, das japanische von ± 0,90 und mit bitterem Geschmack ist ausgeschlossen. Die Reaktion mit Eisessig (im durchfallenden Lichte schön rein blaue Färbung, im reflektierten prachtvolle kupferfarbene Fluorescenz) tritt beim amerikanischen am stärksten, beim englischen oft kaum, beim japanischen nicht auf; dagegen verlangt die englische Pharmakopöe, daß bei 17° F. einige in das Öl geworfene Mentholkriställchen eine Abscheidung von Menthol bewirken, das amerikanische wird dabei ganz fest.

1) Pharm. Weekbl. 1903, No. 18.

Von großem Wert ist die Bestimmung des Mentholgehalts. Sie verläuft ziemlich auf demselben Wege, wie die des Santalolgehalts beim Santelöl, mit dem Unterschiede, daß erst die Verseifungszahl des Öls bestimmt wird. 5 g Öl werden mit 10 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge verseift und durch Zurücktitrieren mit Normalsäure wird die Anzahl Kubikzentimeter der gebundenen Kalilauge ermittelt; man erhält dann die Verseifungszahl VZ, wenn die ermittelte Zahl b durch 5 geteilt und mit 56 multipliziert wird. Hieraus wird die Menge in Prozenten des als Ester gebundenen Menthols $C_{10}H_{20}O = 156$ durch die Formel gefunden:

$$\frac{15{,}6 \times VZ}{56}.$$

Nach der Titration schüttelt man das verseifte Öl wieder mit kochsalzhaltigem Wasser und verfährt wie bei Oleum Santali angegeben ist. Der Gesamtgehalt an Menthol wird nach der Formel

$$P = \frac{15{,}6\,a}{S - 0{,}042\,a}$$

berechnet. Die für die verschiedenen Öle gefundenen Zahlen sind nach Schimmel & Co.:

	Gesamt	Gebunden	Freies Menthol
Englisches Öl . . .	58 —66 %	3 —14 %	56 —60 %
Amerikanisches Öl	48,6—53 „	4,3— 8,5 „	43,6—50,3 „
Japanisches Öl . .	70 —91 „	3 — 6 „	65 —85 „

Sellerieöl. Das Sellerieöl des Handels wird aus dem Selleriesamen hergestellt. H. Haensel[1]) hatte Gelegenheit, eine Partie der von den Sellerieknollen entfernten Wurzeln zu verarbeiten und hatte dieselben vor der Destillation trocknen lassen. Die so getrockneten Wurzeln beziehungsweise Abfälle gaben, auf die frischen Wurzeln berechnet, eine Ausbeute von 0,13 % an ätherischem Öl, das ist ein so geringer Ertrag, daß eine Darstellung im großen Maßstabe sich kaum lohnen dürfte, zumal es sehr schwierig ist, diese Wurzeln und Abfälle in größerer Menge zu beschaffen. Das gewonnene Präparat von dunkeler Farbe, riecht und schmeckt sehr stark nach Selleriewurzeln. Seine physikalischen Konstanten wurden wie folgt bestimmt: Spezifisches Gewicht bei 20° C. = 1,0042, spezifisches Drehungsvermögen = — 9,33°.

Über das japanische Badianöl (Sternanisöl); von E. Tardy[2]). Das Öl wird durch Auslaugen der getrockneten Früchte von *Illicium religiosum* mit Petroläther und Destillieren des Rohproduktes im Vakuum — Trennen des ätherischen Öles von dem mit in Lösung gegangenen Fettes — gewonnen. Es zeigt das Drehungsvermögen $\alpha[D] = -1{,}50°$ und einen von dem des chinesischen Badianöles völlig verschiedenen Geruch, enthält einen in Alkali löslichen Bestandteil, wahrscheinlich Eugenol, ferner Cineol, Safrol, ein Terpan, einen Terpentinkohlenwasserstoff und ein Sesquiterpen,

1) Ber. v. H. Haensel, Pirna 1903, 3. Viertelj.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 987.

dagegen keine Aldehyde und keine Ester. Fraglich ist die Gegenwart eines Terpilenkohlenwasserstoffes, ebenso die von Borneol und Anethol (oder Esdragol).

Über das chinesische Badianöl (Sternanisöl); von E. Tardy[1]). Ein aus dem Rohöl durch Zentrifugieren gewonnenes Oleopten, $\alpha[D] = -3{,}15°$, enthielt an alkalilöslichen Bestandteilen Anissäure und etwas Hydrochinonäthyläther, an bisulfitlöslichen Bestandteilen Anisaldehyd, Anisaceton $C_{10}H_{12}O_2$ (p-Methoxyphenylaceton) und eine geringe Menge des auch im Anis- und Fenchelöl aufgefundenen Körpers $C_{20}H_{22}O_3$ vom Schmp. 212°. Außer diesen wurden aufgefunden: d-Pinen, l-Phellandren, Esdragol, d-Terpilenol — letzteres ist nach Ansicht des Verfassers der Träger des feinen Geruchs des Öles —, etwas Anethol und ein l-Sesquiterpen. Ester, Fenchon und Safrol waren nicht nachzuweisen.

Untersuchung von Terpentinöl; von Utz[2]).

Verfälschungen des Terpentinöls mit Petroleumdestillat kann man nach W. Lyon[3]) mit Hilfe von Salzsäure oder Salpetersäure nachweisen. Man schüttelt gleiche Volumina des Terpentinöls mit der Säure, läßt die Schichten sich trennen und beobachtet nun die Färbung der Säure. Reines Terpentinöl trübt die Salzsäure und färbt sie schwach braun. Bei Zusatz von nur 5 % Petroleumdestillat nimmt die Säure deutlich braune Farbe an. Salpetersäure bleibt mit Terpentinöl klar und färbt sich schwach braun, während das Öl schwach grün gefärbt erscheint. Bei Gegenwart von 5 % Petroleumdestillat färbt sich die Säure dunkelbraun.

Jodiertes Terpentinöl. Jod, ein Reagens auf Terpin. Nach Cousolin-Tamisier[4]) nimmt Terpentinöl (50 g) eine Menge Jod (4 g) in der Form von Jodtinktur auf, wobei sofort Entfärbung auftritt, die Mischung hat einen anderen Geruch als reines Terpentinöl. Beim Mischen von 0,5 g Terpentin und 0,1 Jod erhielt Verf. eine sich verflüssigende Mischung von roter Färbung. Beim Erwärmen wurde sie farblos und verbreitete den Geruch nach Hyazinthen und Lilien, der offenbar seine Ursache in der Deshydrierung des Terpins und Bildung eines Jodwasserstoffsäureesters hat.

Über ätherisches Tuberosenblütenöl berichtete A. Hesse[5]). Für die Tuberose (Polyanthes tuberosa) ist wie für Jasmin die Enfleurage die einzige Methode, welche eine ordentliche Ausnutzung des kostbaren Blütenmaterials gestattet, nur bei diesem, das Weiterleben der abgeflückten Blüten nicht zerstörenden Verfahren werden allein die großen, sich beim Weiterleben entwickelnden Riechstoffmengen gewonnen. Die frischen Tuberosenblüten enthalten nur ungefähr 0,0066 % ätherisches Öl, welcher etwa 1,13 % Anthranilsäuremethylester (0,75 g auf 1000 kg Blüten), Ester der Benzoesäure, Benzylalkohol frei und als Ester enthält. Bei der Enfleurage ent-

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 990. 2) Chem. Rev. über die Fett- und Harzindustrie 1903, Heft 10 u. 11. 3) Pharm. Journ. 1903, No. 1697. 4) Union pharm. 1903, Mai. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 1459.

wickeln die Tuberosenblüten ungefähr die zwölffache Menge ätherischen Öles, welche außer den genannten Verbindungen noch Salicylsäuremethylester enthält. Beim Weiterleben finden in den Blüten physiologische Prozesse statt, welche zu einer reichlichen Neubildung von Riechstoffen führen, die ein Vielfaches der a priori in den Blüten nachweisbaren Riechstoffmengen sind. Bei der Enfleurage entsteht erst der in den frischen Blüten nicht nachweisbare Salicylsäuremethylester.

Über *Tuberosenöl* berichteten Schimmel & Co.[1]) folgendes: Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung wurde Tuberosenblütenextrakt verwendet, da es ein ätherisches Tuberosenöl im Handel nicht gibt. Das Tuberosenblütenextrakt ist eine braune salbenartige Masse, die wie alle reinen Blütenextrakte zum größten Teil aus geruchlich wertlosen wachs- oder paraffinartigen Substanzen besteht. Um aus demselben das ätherische Öl zu gewinnen, wurden 100 g Extrakt mit Wasserdampf ausdestilliert, wobei ein milchig trübes, wässeriges Destillat erhalten wurde. Das daraus nach Zusatz von Kochsalz ausgeätherte ätherische Öl besaß den charakteristischen Geruch der Tuberose und zeigte deutlich blaue Fluorescenz. Letzteres spricht für das Vorhandensein des in den Blütenölen mehrfach nachgewiesenen Anthranilsäuremethylesters. Die Ausbeute an Öl betrug nur 5 g, doch ist jedenfalls mehr, vielleicht die doppelte Menge im Extrakt enthalten, denn es hält schwer, denselben bis zur Geruchlosigkeit auszudestillieren. Bei 5 mm Druck destillierte das Öl von 60—140°. Mit der gegen 140° siedenden, über 1 g betragenden Fraktion, die das Tuberon enthalten mußte, wurde versucht, ein Oxim darzustellen. Nach dem Kochen mit alkoholischem Kali und Hydroxylaminchlorhydrat war der Geruch der Fraktion unverändert geblieben. Eine feste Verbindung ließ sich aus dem Reaktionsprodukt nicht abscheiden. Die übrigen 4 g des Öles wurden in der Wärme mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Die anfangs schnell verlaufende Oydation ging nach und nach langsamer von statten und es blieb schließlich ein schwer oxydierbares Öl zurück, dessen Geruch an Benzoesäuremethylester erinnerte. Dieses mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtige Öl wurde im Dampfstrom abdestilliert. Es war schwerer als Wasser, aber die Menge desselben war zu gering, um die Konstanten genau festzustellen. Daß dies Öl in der Tat im wesentlichen Benzoesäuremethylester war, ergab sich beim Erwärmen desselben mit alkoholischem Kali, wobei in guter Ausbeute Benzoesäure entstand. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen, umkristallisierten Säure lag bei 122°. Das Silbersalz desselben enthielt die für benzoesaures Silber berechnete Silbermenge. Da Benzoesäuremethylester von verdünnter 3—4%iger Kaliumpermanganatlösung selbst beim Kochen nur schwer angegriffen wird, so ist das angegebene Verfahren zur Abscheidung dieser Verbindung im Tuberosenöl und auch zuweilen in anderen ätherischen Ölen

1) Ber. v. Schimmel & Co., Leipzig 1903, April.

geeignet. Aus der Oxydationslauge schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure eine Säure von fettiger Konsistenz aus, die noch nicht untersucht ist. Nach längerem Stehen sublimierten aus der Masse Kristalle, die bei 120° schmolzen, augenscheinlich Benzoesäure.

Verbenaöl. Das aus den frischen Blättern von Verbena triphylla von Schimmel & Co.[1]) in einer Ausbeute von 0,072% gewonnene, hellgelb gefärbte, im Geruch etwas an Lemongrasöl erinnernde Öl zeigte folgende Konstanten: d_{15° 0,919, α_D — 16° 20′; Estergehalt (berechnet auf Linalylacetat) 11,20%. Das Öl enthält als wesentliche Bestandteile Citral, l-Limonen, Geraniol und wahrscheinlich linksdrehendes Sesquiterpen.

Alkohole im Vetiveröl. Die Alkohole des Vetiveröls, Vetirole oder Vetiverole genannt, werden nach D. R.-P. 142416, erteilt an Franz Fritzche[2]) in Hamburg, in der Weise erhalten, daß man das Vetiveröl durch geeignete Behandlung mit Ammoniakderivaten von seinen Ketonen befreit, das gereinigte Öl hierauf mit ein- bis zweibasischen Säuren verestert, die entstandenen schwer flüchtigen, bezw. sauren Ester entweder durch Destillation oder Extraktion von dem nicht alkoholischen Reste trennt und zur Erhaltung der Alkohole verseift. Der eine Alkohol, $C_9H_{14}O$, spez. Gew. 0,980 bei 15° C, siedet bei 150—155° unter 10 mm Druck, der andere, $C_{11}H_{18}O$, spez. Gew. 1,02 bei 15° C., siedet unter gleichem Drucke bei 174—176°.

Gewinnung eines ketonartigen Produktes aus Vetiveröl. Das Öl der Ivarancusawurzeln enthält neben übelriechenden Teilen Stoffe von ketonartigem Charakter, die wohlriechend sind. Um letztere zu gewinnen, stellt man aus dem Öl durch Einwirkung von Ammoniakderivaten spaltbare Ketonkondensationsprodukte her und befreit diese von den Nichtketonen durch Destillation. Alsdann macht man die Ketone durch Säuren frei und destilliert. Beispielsweise wird das Öl in Alkohol gelöst und mit wässeriger Semikarbazidlösung im Überschuß versetzt, aber so, daß kein Öl ausfällt. Die Lösung bleibt etwa 8 Tage stehen. Alsdann wird der Alkohol und das nicht in Reaktion getretene Öl durch Destillation entfernt und die zurückbleibende nicht flüchtige Verbindung der Ammoniakderivate mittelst Säuren bei gewöhnlicher Temperatur, im Vakuum oder im Dampfstrome zerlegt. Das abgeschiedene Öl wird mit Dampf destilliert. Es ist wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Isomeren und siedet unter 10 mm Druck zwischen 149 und 154°. Die Analyse ergibt die Bruttoformel $C_{15}H_{22}O$. D. R.-P. 142415. Fr. Fritzche & Co., Hamburg.

Darstellung von künstlichem Ylang-Ylangöl. Nach den bisherigen Untersuchungen sind in dem Ylang-Ylangöl Linalool und Geraniol als Hauptbestandteile, sowie Benzoesäure und Essigsäure, Kresolmethyläther und Kadinen vorhanden. Ferner wurde noch ein geruchloser Körper vom Schmp. 138°, wahrscheinlich ein Ses-

1) Ber. v. Schimmel & Co. 1903, April. 2) Pharm. Centralh. 1903, 531.

quiterpenalkohol, nachgewiesen, sowie auch Eugenol. Durch Vermischung der genannten Stoffe erhält man aber kein Produkt, welches den Geruch des natürlichen Ylang-Ylangöles besitzt. Es hat sich nun ergeben, daß außer den genannten Stoffen noch andere Stoffe im Ylang-Ylangöle vorhanden sind, die den charakteristischen Geruch nicht nur bilden, sondern auch verfeinern und abrunden. Als solche kommen hauptsächlich Anthranilsäuremethylester, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzoesäurebenzylester, Benzoesäuremethylester, Isoeugenol, Isoeugenolmethyläther, Kreosol-3-methyläther des Homobrenzkatechins und Salicylsäuremethyläther in Betracht. Beispielsweise verwendet man 250 Gew.-T. Linalool, 130 Gew.-T. Geraniol, 50 Gew.-T. Kadinen, 2 Gew.-T. Eugenol, 10 Gew.-T. *p*-Kresolmethyläther, 60 Gew.-T. Benzoesäuremethylester, 150 Gew.-T. Benzylalkohol, 100 Gew.-T. Benzylacetat, 67 Gew.-T. Benzoesäurebenzylester, 20 Gew.-T. Isoeugenol, 1 Gew.-T. Kreosol, 40 Gew.-T. Isoeugenolmethylester, 100 Gew.-T. Eugenolmethyläther, 20 Gew.-T. Salicylsäuremethylester, 0,5 Gew.-T. Anthranilsäuremethylester. D. R.-P. 142859. Schimmel & Co.[1], Miltitz bei Leipzig.

Yomogiöl (Japanisches Beifußöl). Das Öl stammt von Artemisia vulgaris L., ist von hellgrüner Farbe und besitzt einen kräftigen Cineolgeruch. Die Konstanten des Öles sind folgende: $d_{15^0} = 0{,}9101$; $\alpha_D = -13^\circ 16'$; S.-Z. = 1,56; E.-Z. = 29,81. Die Löslichkeit des Öles in Alkohol ist keine vollkommene, da selbst bei Anwendung von absolutem Alkohol die verdünnte Lösung Opalescenz resp. Trübung zeigt. Die Gegenwart von Cineol in dem Öle wurde durch die Jodolverbindung bewiesen; wahrscheinlich ist auch Thujon anwesend. Das Öl dürfte dem aus unserem heimischen Beifuß gewonnenen ziemlich ähnlich sein[2].

Zur Unterscheidung von chinesischem Zimtöl und Ceylon-Zimtöl läßt sich voraussichtlich eine charakteristische Reaktion des letzteren heranziehen, auf welche F. Billon[3]) aufmerksam machte. Schüttelt man nämlich 1 Tropfen Ceylon-Zimtöl kräftig mit einigen Kubikzentimetern Wasser, filtriert die gebildete Emulsion durch Papier und gibt dem klaren Filtrat einige Tropfen einprozentiger Kalium- oder Natriumarseniklösung zu, so färbt sich dasselbe charakteristisch gelb. Das Öl des in Deutschland offizinellen chinesischen Zimtes gibt diese Reaktion nicht. Dieselbe ist auch in jedem aus Ceylonzimt bereiteten Zimtwasser zu beobachten, wenn man demselben einige Tropfen Liquor Kali arsenicosi zusetzt.

Zur Darstellung von *terpenfreiem Ceylon-Zimtöl* hat die Firma Heinrich Haensel[4]) eine Bearbeitung selbst destillierten Zimtöles aus den von der Insel Ceylon bezogenen Chips (den bei der Herrichtung des Stangenzimtes entstehenden Abfällen der dünnen Zimtrinde) nach einem besonderen Verfahren vorgenommen. Die

1) Ber. v. Schimmel & Co., April 1903. 2) Ebenda Okt. 1903.
3) Bull. scienc. pharmacol. 1903, No. 1; d. Pharm. Ztg. 1903, 185.
4) Ber. v. H. Haensel, Pirna 1903, 2. Viertelj.

Firma beschränkt sich zur Zeit darauf, anzuführen, daß das gewonnene terpenfreie Ceylon-Zimtöl von goldgelber Farbe ist, ein spez. Gew. von 1,0325 bei 15° besitzt, schwach nach links polarisiert (bei 20° C. in 100 mm-Rohr — 0,32) und ein Gewichtsteil davon löslich ist in 0,55 Gewichtsteilen eines Weingeistes von 80 Vol.-% oder in 1,80 Gewichtsteilen eines Weingeistes von 70 Vol.-% oder in 65 Gewichtsteilen eines Weingeistes von 60 Vol.-%.

Eine *Verfälschung des Zitronellöles* mit sogen. leichten Harzöl beobachteten Parry und Bennet[1]) im englischen Handel.

Über *Zitronellöl* schrieben Schimmel & Co.[2]) folgendes: »Unter der Bezeichnung »Java lemon olie« sind uns in letzter Zeit mehrfach Öle zugegangen, die weder als Lemongras- noch Palmarosaöl gelten und am ehesten als eine Art Zitronellöl angesprochen werden können, obwohl sie im Geruch davon etwas verschieden sind. Die Stammpflanze, aus der dies Öl gewonnen wird, ist vermutlich eine Adropogonart; Sicheres ist uns darüber nicht bekannt, wir werden aber versuchen, Näheres über die Abstammung dieses Öles in Erfahrung zu bringen. Die aus verschiedenen Quellen stammenden Muster zeigen, wie aus beifolgender kleiner Zusammstellung ersichtlich ist, leidliche Übereinstimmung in ihren Eigenschaften:

$d_{15}°$	α_D (100 mm Rohr)	$n_{D_{20}}°$	Gesamtgehalt an $C_{10}H_{18}O$
0,8889	+ 13° 26′	1,46466	49,09 %
0,8914	+ 10° 6′	1,46684	50,9 „
0,8809	+ 14° 52′	1,46496	49,18 „

Die Öle sind leicht löslich in 80 %igem Alkohol, beim Verdünnen der konzentrierten Lösung findet indessen gleichmäßig Trübung statt. Geraniol ist allem Anscheine nach in ihnen nicht enthalten, doch bedarf diese Angabe, da wir stets nur über kleine Muster verfügten und also keine eingehende Untersuchung vornehmen konnten, noch der Nachprüfung. Aus dem an letzter Stelle aufgeführten Muster haben wir durch Schütteln mit Bisulfitlösung den darin enthaltenen Aldehyd isoliert. Im Geruch glich er völlig dem Zitronellal, dessen physikalische Konstanten er auch besitzt: Sdp. 205—208°, $d_{15}°$ 0,8567, $n_{D_{20}}° = 1{,}44791$; er erwies sich aber als linksdrehend, denn wir beobachteten $\alpha_D = -3°$. Es ist dies somit das erste Mal, daß l-Zitronellal als Bestandteil eines ätherischen Öles nachgewiesen worden ist. Der Schmelzpunkt des Semikarbazons, das zur weiteren Identifizierung herangezogen und nach der Vorschrift von Tiemann bereitet wurde, lag bei 74°. In dem mit der Bisulfitlösung nicht reagierenden Anteile des Öles ließ sich mit Sicherheit Chineol nachweisen; wahrscheinlich ist aber auch Limonen oder ein Gemisch von Limonen und Dipenten darin enthalten. Ein Zitronellöl, das etwa die Mitte hält zwischen den Ceylon- und Java-Zitronellölen, wurde uns kürzlich vom Governement Laboratory zu Jamaica bemustert. Wir fanden für dieses Öl: $d_{15}°$ 0,8947, α_D

1) Chem. and Drugg. 1903, No. 1199.
2) Ber. v. Schimmel & Co. 1903, April.

— 4° 16′ und $n_{D20°}$ 1,47098; außerdem besaß es eine schwache Säurezahl und enthielt 86,4 % Gesamt-$C_{10}H_{18}O$ bei einem Zitronellalgehalte von 25,43 %.

Zitronellöl in Kamerun; von Strunk[1]). Im botanischen Garten in Kamerun wird unter dem Namen Andropogon citratus ein Gras kultiviert, dessen Identität bisher nicht bestimmt werden konnte, weil es dort nie blüht. Verf. hat Versuche angestellt, das ätherische Öl dieses Grases darzustellen. Aus 10 kg frischen Grases destillierte er 3 l Wasser über. Das Öl wurde in einer geeigneten Vorrichtung aufgefangen und eine Ausbeute von 0,38 % erhalten. Die Prüfung des Öles, soweit sie mit den in Kamerun vorhandenen, völlig unzureichenden Mitteln überhaupt möglich war, ergab mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, daß das Öl nicht Lemongrasöl, sondern Zitronellöl war, und daß die dort kultivierte Grasart demnach nicht Andropogon citratus, sondern Andropogon Nardus ist. Der Aldehydgehalt des Öls, der bei Andropogon citratus etwa 70—80 % beträgt, wurde bei dem vorliegenden Öele zu etwa 15 % ermittelt. Die alkoholische Lösung desselben zeigte deutliche Rechtsdrehung.

Zwiebelöl. H. Haensel[2]) hat sowohl gewöhnliche Küchenzwiebeln als sogenannte stöckige Zwiebeln destillieren lassen. Unter den letzteren versteht man geschossene Knollen, deren Stengel steif bleibt und nicht abtrocknet. Die Resultate waren folgende: Gute Küchenzwiebeln ergaben eine Ausbeute von 0,015 %, die gestockten Zwiebeln etwas mehr, nämlich 0,016 %. Hierzu ist aber zu bemerken, daß Geruch und Geschmack des Öles aus den Küchenzwiebeln besser sind, als aus den gestockten. Zwiebelöl aus Küchenzwiebeln ist ein braunes, konkretes Öl, das eine Dichte von 0,9960 bei 35° C.; seine Polarisation mußte, um mit einer klaren Flüssigkeit operieren zu können, in 5%iger ätherischer Lösung vorgenommen werden. Das Öl dreht um — 3° 40′ nach links (umgerechnet). Seine Löslichkeit ist im allgemeinen gering, da es nur Äther und Petroläther leicht und vollkommen lösen, die bekannten anderen Lösungsmittel aber trübe Mischungen geben. Das bei 20° C. flüssige Öl beginnt bei + 18½° C. allmählich zu erstarren, sodaß es bei + 15° C. dickflüssig, bei + 8° C. breiartig ist. Die Erstarrung geht langsamer vorwärts als bei Zwiebelöl aus gestockten Zwiebeln. Dieses stellt eine braunrote bei + 20° C. klare Flüssigkeit dar, mit dem lauchartigen Zwiebelgeruch behaftet, die bei + 25° C. eine Dichte von 0,9725 besitzt. Eine 5%ige ätherische Lösung dieses Zwiebelöls lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links (— 1° 60′ umgerechnet). Seine Löslichkeit ist beschränkt, da es nur von Äther, Petroläther und Amylalkohol klar gelöst wird. Bei + 18° C. beginnt das klare Öl sich zu trüben und an den Wandungen des Gefäßes feste Teile abzuscheiden; bei + 16½° C. ist es dickflüssig, bei + 15° C. breiartig, bei + 14° C. talgartig; dagegen konnte ein eigentlicher Erstarrungspunkt nicht festgestellt werden.

1) Tropenpfl. 1903, 73. 2) Ber. v. H. Haensel, Pirna 1903, I. Viertelj.

5. *Alkaloïde.*

Löslichkeit der wichtigsten Alkaloïde in Wasser, mit Äther gesättigtem Wasser, mit Wasser gesättigtem Äther, Essigäther, Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; von Walter Müller[1]).

Quantitative Bestimmung des Alkaloïdgehaltes verschiedener starkwirkender Drogen und der aus diesen hergestellten Präparate; von H. Beckurts[2]).

Alkaloïdbestimmungen der Drogen; von A. Panchaud[3]). Verf. prüfte hauptsächlich das Verfahren von C. C. Keller, sowie auch die vorgeschlagenen Abänderungen, ob dieselben sich wirklich als Verbesserungen herausstellen. Die Eigenart sowohl jeder einzelnen Droge oder Drogengruppe, als auch der zu bestimmenden Körper bedingen vielfache Modifikationen, es ist jedoch Verf. gelungen, die Alkaloïdbestimmungen zu vereinfachen und zu beschleunigen. Für die Ausführung der Bestimmung empfiehlt Panchaud immer das feinste Pulver zu verwenden. Man soll jedoch nicht das feinere Pulver durch Absieben gröberen Pulvers gewinnen, da das auf diese Weise erhaltene feine Pulver nicht den Durchschnittsgehalt an Alkaloïd aufweisen wird. Das Drogenpulver bei 100° zu trocknen hält Verf. nicht für richtig, da manche Alkaloïde bei 100° schon Zersetzungen erleiden, wodurch die Resultate beeinflußt werden. Am besten macht man die Akaloïdbestimmung in der lufttrockenen Droge und macht außerdem eine Feuchtigkeitsbestimmung derselben und berechnet den Alkaloïdgehalt auf trockene Droge. Als Lösungsmittel kann man das Ätherchloroformgemisch, in welchem der Chloroformgehalt leicht Veranlassung zu Emulsionsbildung gibt, in manchen Fällen durch reinen Äther ersetzen. Das Verhältnis von Droge und Lösungsmittel, für welches Keller 1 : 10 vorschlug, ist besser zu 1 : 20 zu normieren. Zum Freimachen der Alkaloïde verwende man statt Natronlauge, wie es das deutsche Arzneibuch IV vorschreibt, Ammoniak. Für die Dauer der Einwirkung genügt ½ bis 1 Stunde. Der bei der Kellerschen Methode vorgesehene Wasserzusatz ist nach Verfs. Versuchen schädlich und unterbleibt besser, ein hinreichendes Quantum der ätherischen Alkaloïdlösung kann man auch ohne dieses erhalten. Das Schema des Verfahrens, nach dem Verf. die Alkaloïde bestimmter Drogen bestimmte, ist folgendes: 3—12 g Droge werden in einem 100 oder 200 ccm fassenden Arzneiglase mit der nötigen Menge Lösungsmittel unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen. Nach einer bestimmten Zeit wird die nötige Menge Alkali zugegeben und wiederum während einer bestimmten Zeit stehen gelassen. Man läßt noch eine Zeit lang absitzen und

1) Apoth.-Ztg. 1903, 208, 223, 232, 248, 266. 2) Ebenda 1903, 66, 73, 81, 102, 109. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 483, 494, 511, 523, 532, 569, 585.

gießt so viel von der Lösung in einen tarierten 200—300 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, als sich klar abgießen läßt, meist so viel, als 5—10 g Droge entspricht, und wägt. Man destilliert das Lösungsmittel auf ein bestimmtes Gewicht ab, versetzt mit absolutem Alkohol, gibt die Auflösung eines Körnchen Hämatoxylin in 1 ccm Alkohol hinzu (in den Fällen, wo Chloroformäther zur Extraktion der Drogen verwendet wurde, außerdem noch ein bestimmtes Volumen reinen Äther), dann 10 ccm Wasser und titriert nun die Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, bis die ursprünglich violette Farbe in Rotbraun umgeschlagen ist. Man gibt jetzt 30 ccm Wasser hinzu und titriert nun, bis die Farbe in Zitronengelb umgeschlagen ist und ein erneuter Zusatz keine weitere Aufhellung der Farbe mehr hervorbringt. In dieser Weise lassen sich die meisten Bestimmungen in $1^1/_2$ Stunden ausführen, die Zeit des Ruhigstehenlassens des Drogenpulvers mit dem Lösungsmittel eingerechnet. Das wesentliche Neue an dieser Methode ist, daß der schädliche Wasserzusatz wegfällt, ein Scheidetrichter zur Bestimmung nicht mehr benötigt wird und die Titration in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Wasser stattfindet. Ein Vorteil besteht ferner darin, daß eine Rücktitration und damit die Einführung einer zweiten Normallösung hinfällig wird. Wie man sieht, befinden sich außer dem Alkaloïd aber auch alle die nicht basischen Stoffe in Lösung, die durch Äther oder Ätherchloroform der Droge entzogen werden, z. B. Harz und fettes Öl. Diese sind aber nach Verf.s Versuchen bei der Titration nicht hinderlich, da durch den Zusatz von Wasser ein Menstruum geschaffen wird, welches die reinen Alkaloïde aufnimmt, die Unreinigkeiten jedoch in der nichtwässerigen Schicht zurückläßt. Durch einen Zusatz von Alkohol wird der Übergang des Alkoholes aus der chloroform-ätherischen in die wässerige Lösung wesentlich erleichtert. Bei rein ätherischen Lösungen ist ein Zusatz von Alkohol in der Regel nicht nötig. Man verwendet jedoch mit Vorteil Alkohol dann, wenn die Droge viel fettes Öl enthält, z. B. bei Semen Stramonii, Semen Sabadillae. Der Übergang der Farbe ist von großer Schärfe, auch in den Fällen, wo die ätherische Lösung stark grün gefärbt ist. Die Titration kann Schwierigkeiten ergeben, wenn zur Bestimmung eine chloroform-ätherische Lösung vorgelegen hat. Durch das Abdampfen auf ein kleines Volumen wird der Äther aus der Lösung entfernt, während fast reines Chloroform übrig bleibt. Aus diesem Lösungsmittel nun gehen die Alkaloïde nur schwer in die wässerige Lösung über trotz des Zusatzes von Alkohol. Man hilft sich dann in der Weise, daß man auf 10 g abdampft, 5—10 g Alkohol dazu gibt, mit 30 g Äther und 10 g Wasser versetzt, 3—10 Tropfen 1 %iger Hämatoxylinlösung hinzugibt und nun titriert. Durch den Ätherzusatz geht das Alkaloïd leichter in das Wasser über, weil die Löslichkeitsunterschiede der Alkaloïde zwischen Äther und Wasser nicht so groß sind wie zwischen Chloroform und Wasser. Der Ätherzusatz ist für die Bestimmung von Tub. Aconiti, Cort. Chinae und Semen Strychni in Anwendung zu bringen.

Für die Alkaloïdbestimmung in Extrakten empfiehlt Verf., nachdem er bei seinen Versuchen festgestellt hat, daß die Kellersche Methode zu niedrige Resultate liefert, folgendes Verfahren: Das Extrakt wird, wenn es trocken ist, mit reinem trocknen Flußsand zerrieben, in eine Flasche gebracht und mit einem geeigneten Lösungsmittel (Äther oder Ätherchloroform) behandelt, mit Ammoniak versetzt und nach einer gewissen Zeit eine bestimmte Menge der Lösung abgegossen. Man verfährt weiter wie bei der Analyse der Rohdrogen. Halbfeste Extrakte werden in verdünntem Alkohol gelöst und demselben so viel Flußsand beigemischt, daß die Gesamtflüssigkeit aufgesogen wird. Man erhitzt nun auf dem Dampfbade, bis die Masse ganz trocken geworden ist. Bei Fluidextrakten verfährt man so, daß das Extrakt mit Flußsand vermengt wird und auf dem Dampfbad ebenfalls bis zur Trockne gebracht wird. Die Weiterverarbeitung geschieht wie oben für die Drogen angegeben. Tinkturen werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf $^1/_6$ eingedampft, ebenfalls mit Sand vermengt und zur Trockne gebracht.

Verf. gibt alsdann Alkaloïdbestimmungsmethoden für folgende Drogen an: *Cortex Chinae, Cortex Granati, Fructus Conii, Rad. Belladonnae, Rad. Ipecacuanhae, Semen Arecae, Semen Sabadillae, Semen Stramonii, Semen Strychni, Tubera Aconiti, Fol. Aconiti, Fol. Belladonnae, Fol. Cocae, Fol. Hyoscyami, Folia Jaborandi, Pasta Guarana, Rad. Gelsemii, Rhiz. Hydrastis, Rhiz. Veratri, Semen Colae und Semen Colchici* [1]).

Als allgemeine Methode zur Ermittlung der Alkaloïde in Drogen empfiehlt A. B. Lyons [2]) folgendes von ihm als zuverlässig und praktisch erprobte Verfahren: Man befeuchtet 5—20 g oder noch mehr der Droge mit der vorgeschriebenen Mischung aus Ammoniak, Alkohol und Chloroformäther und packt die Masse fest in einen mit Glashahn versehenen Perkolator. Man läßt nun gut zugedeckt 5—10 Minuten stehen, gibt dann die vorgeschriebene Extraktionsflüssigkeit zu und perkoliert bis zur vollkommenen Erschöpfung der Droge, wobei je 1 Tropfen in der Sekunde ablaufen soll. Man kann aber auch die gepulverte Droge trocken in den Perkolator packen. Es ist dann nur nötig, oben darauf eine mit verdünntem Ammoniak getränkte Watteschicht zu legen und das Ganze gut bedeckt 10—30 Minuten sich selbst zu überlassen. Dann gibt man die Extraktionsflüssigkeit zu und perkoliert. In manchen Fällen, die der Verf. aber nicht namhaft macht, empfiehlt es sich auch, die Drogen vorher mit Bleiacetatlösung oder sehr verdünnter Eisenchloridlösung zu befeuchten und zu trocknen und dann wie oben beschrieben zu behandeln.

Zur maßanalytischen Bestimmung der Alkaloïde; von C. Kippenberger [3]). Verf. hat die von Gordin [4]) vorgeschlagenen

---

1) Die Vorschriften werden im Jahresbericht 1904 bei den einzelnen Drogen aufgeführt werden. 2) Pharm. Rev. 1903, 428; d. Pharm. Ztg. 1903, 973. 3) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 101. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 2871.

Methoden zur Bestimmung von Alkaloïden mit Hilfe einer Lösung von Jod-Jodkalium und einer solchen von Quecksilberjodid-Jodkalium, einer Nachprüfung unterworfen, welche ergeben hat, daß die Methoden von Gordin Werte liefern, welche je nach dem Jodkaliumgehalt der Lösung, aber auch je nach dem Gehalt der Alkaloïdsalzlösung an Säure sehr veränderliche Resultate ergeben. Daß wechselnde Mengen von Jodkalium auf die Resultate einen wesentlichen Einfluß ausüben, hatte Verf. bereits in einer früheren Arbeit mitgeteilt[1]. Bei der acidimetrischen Bestimmung der Alkaloïde ist zu berücksichtigen, daß in den Fällen, wo eine Ausschüttelung der Alkaloïde mit verdünnter Säure aus einer ätherischen Lösung stattfindet, also bei den meisten Methoden des Arzneibuches, ein geringer Verlust an Alkaloïd eintritt, infolge der Dissociation der Alkaloïdsalze. Dieser Verlust ist aber unter den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Bedingungen so gering, daß er vernachlässigt werden kann.

Mikrochemische Analyse einiger Alkaloïde; von Surre[2]. Verf. verfuhr in der Weise, daß er einen Tropfen der neutralen oder schwach saueren Alkaloïdlösung mit je einem Tropfen des Reagenzes von Mayer, Bouchardat und Marmé auf der Mitte des Objektgläschens mischte, den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen absoluten Alkohols wieder löste und das Wiederauskristallisieren der Verbindung unter dem Mikroskop beobachtete. Eine kristallinische Abscheidung trat nur in folgenden 8 Fällen ein: Mit dem Mayerschen Reagens beim Strychnin und Codeïn, mit dem Reagens von Bouchardat beim Brucin, Atropin und Hyoscyamin und mit dem Marméschen Reagens beim Morphin, Papaverin und Sparteïn. In allen übrigen Fällen waren die Ausscheidungen amorph. Auch in den oben erwähnten 8 Fällen unterbleibt eine Kristallisation in dem Fall, wenn Ptomaine zugegen sind.

Arbeitsmethoden in der Gruppe der Alkaloïde; von E. Fourneau[3].

Zur Ermittelung der chemischen Konstitution der Alkaloïde; von R. Willstätter[4]. Nach einer Besprechung der zur Ermittelung der Konstitution der Alkaloïde anzuwendenden Methoden teilte Verf. die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die *Oxydation von Tropin und Ecgonin zu N-Methylsuccinimid* mit. Durch Oxydation von Tropin und Ecgonin waren bisher Tropinsäure und Ecgoninsäure erhalten worden. Durch Einwirkung einer konzentrierten Chromsäuremischung auf Tropinsäure oder noch besser auf Ecgoninsäure in der Wärme erhielt Verf. in reichlicher Ausbeute das N-Methylsuccinimid $(CH_2CO)_2NCH_3$.

Die Absorptionsspektren einiger Alkaloïde; von J. Dobbie und A. Lauder[5]. Zahlreiche auf einen Schirm geworfene Spektren bewiesen, daß Alkaloïde von gleichartiger Zusammensetzung fast

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1896, 10 u. 422. 2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 626. 3) Bull. des scienc. pharmacol. 1902, 245. 4) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 50. 5) British and Colonial Druggist, Jan. 23, 1903; d. Pharm. Ztg. 1903, 121.

gleiche Absorptionsspektren in dem Ultravioletten haben, daher kann man bei einem Alkaloïd von unbekannter Struktur ziemlich sicher auf dessen molekulare Anordnung schließen, wenn sein Spektrum einem von bekannter Struktur gleich ist. Mit Rücksicht darauf glauben die Verf. z. B. voraussagen zu können, Laudanosin, ein äußerst seltenes Opiumalkaloïd, müsse dem Meconidin sehr nahe stehen, es sei vielleicht Tetrahydromeconidin. Ähnlich sind die Beobachtungen bei Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, Tetrahydroberberin, $C_{21}H_{21}NO_4$, und Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$ einerseits und Dehydrocorydalin, $C_{22}H_{23}NO_4$, Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$ und Meconidin, $C_{24}H_{23}NO_4$ anderseits. Das Spektrum von Narkotin ist fast identisch mit dem von Gnoskopin und das von Canadin mit dem von Tetrahydroberberin. Bulbocapnin, obwohl nur durch CH_2 von Papaverin verschieden, hat ein anderes Spektrum und kann deshalb nicht homolog mit letzterem sein.

Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf Alkaloïde beim Schmelzen derselben mit Harnstoff. I. Narkotin und Hydrastin; von G. Frerichs[1]). Setzt man Narkotin vorsichtig der trockenen Destillation aus, so erhält man einen bei 100° schmelzenden, neutralen Körper, indessen gelingt es nur schwer, auf diese Weise eine zur weiteren Untersuchung genügende Menge dieser Substanz darzustellen. Ein ausgezeichnetes Mittel, die Zersetzung des Narkotins durch hohe Temperaturen zu mäßigen und den obenerwähnten Körper auch ohne Destillation zu erhalten, ist das Schmelzen mit Harnstoff. Man erhitzt ein Gemisch des Alkaloïds mit der zwei- bis dreifachen Menge Harnstoff unter fortwährendem Umschwenken in einem Rundkolben über freier Flamme. Es bildet sich unter stürmischer Ammoniakentwickelung eine tief rotgelb gefärbte Flüssigkeit, die man einige Minuten im Sieden erhält (Temperatur etwa 220°), auf 100—120° abkühlen läßt und dann in kaltes Wasser gießt (auf 20 g Alkaloïd 100 g Wasser). Man erhält, wenn die Zersetzung eine vollständige ist, eine klare, tief rotgelb gefärbte Lösung. Aus dieser Lösung ließ sich als Spaltungsprodukt *Mekonin* isolieren. Ausbeute 20—30 % des Narkotins. Der Hydrocotarninrest des Narkotins scheint eine tiefgehende Zersetzung zu erleiden, da weitere Spaltungsprodukte nicht zu fassen waren. Wird bei der Harnstoffschmelze nicht hoch genug oder nicht genügend lange erhitzt, so löst sich die Reaktionsflüssigkeit nicht klar in Wasser auf, sondern liefert größere oder geringere Mengen harziger Abscheidungen. Diese bestehen z. T. aus unverändertem Narkotin, z. T. ist aber das Narkotin in ein Isomeres desselben, in *Gnoskopin* verwandelt worden. Letzteres liefert bei längerer Dauer der Harnstoffschmelze ebenfalls Mekonin. Aus dem kristallinischen Gnoskopinjodmethylat wird durch Erhitzen mit Natronlauge das gleiche *Narceïn* wie aus dem öligen Narkotinjodmethylat gebildet. Der Unterschied in der Struktur der beiden Isomeren — Narkotin und

---

1) Arch. der Pharm. 1903, 259.

Gnoskopin — kann also nur in einer Verschiedenheit der Art der Bindung zwischen dem Opiansäure- und Hydrocotarninrest bestehen. *Hydrastin* liefert bei der Harnstoffschmelze ebenfalls Mekonin.

Verbindungen der Alkaloïde mit Uransäure hat Aloy[1]) beschrieben. Die meisten Pflanzenbasen in alkoholischer oder ätherischer Lösung fällen die alkoholische oder ätherische Lösung von Urannitrat, um Uranate entstehen zu lassen. Verf. hat eingehender die Verbindungen des Pyridins, Cinchonins, Strychnins und Kodeïns studiert. Diese Uranate entsprechen nicht der normalen Säure UO_3H_2O, sondern stellen Polyuranate dar. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, aber löslich in einem Nitratüberschuß; sie bräunen sich an der Luft und werden zum Teil durch Wasser zersetzt. Alkalikarbonate machen aus ihnen das Alkaloïd frei.

Über Alkaloïdverbindungen mit Ferrocyan-, Ferricyan-, Rhodan- und Nitroprussidwasserstoff hat M. Greshoff[2]) eine Arbeit veröffentlicht. Es wurde das Verhalten einer großen Anzahl von Alkaloïden gegen 10 %ige Lösungen von Nitroprussidnatrium, Ferrocyankalium, Ferricyankalium und Rhodankalium untersucht, wobei oft weniglösliche Niederschläge erhalten werden. Rein dargestellt und analysiert wurden die folgenden Salze: *Ferrocyanpapaverin*, $C_{20}H_{21}O_4N.H_4Fe(CN)_6 + 5H_2O$; *Nitroprussidstrychnin* $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2.H_2FeNO(CN)_5$, Kristalle aus Wasser oder verdünntem Äther, die beim Erhitzen bis auf 250° sich nicht verändern und darauf ohne zu schmelzen verkohlen, löslich bei 15° in 1000 T. Wasser und in 1500 T. 95 %igem Äther, sowie in 50 T. siedendem Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol; *Nitroprussidbrucin* $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$, $2H_2FeNO(CO)_5 + 5H_2O$, gelbbraune Kristalle aus heißem Wasser, die bei ca. 200°, ohne zu schmelzen, verkohlen, löslich in 5 T. siedendem Wasser, in 1350 T. Wasser von 15°, in 1000 T. 95 %igem Alkohol, in 700 T. absolutem Alkohol; *Nitroprussidchinin* $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2FeNO(CN)_5$, hellbraune Nadeln aus siedendem Wasser oder blaßgranatrote Kristalle aus Alkohol, Zersetzungspunkt ca. 195°; *Nitroprussidchinidin* $C_{20}H_{24}O_2N_2.H_2FeNO(CN)_5 + 2H_2O$, hellbraune Nadeln aus siedendem Wasser oder harte, braunrote Kristalle aus Alkohol, Zersetzungspunkt ca. 190°.

Über Doppelhaloïde des Tellurs mit den Alkaloïden berichteten Lenher und Titus[3]). Während mit den Salzen der Amine das Chlorid und Bromid des Tellurs eine Reihe von Doppelsalzen vom Typus: H_2TeCl_6 bilden, verhalten sich die Alkaloïde verschieden. Einerseits werden Verbindungen aus 1 Mol. Alkaloïd mit 1 Mol. H_2TeCl_6, andererseits aus 2 Mol. des Alkaloïds mit 1 Mol. der Tellurhalogensäuren gebildet. Hierbei herrscht in der Regel Übereinstimmung mit dem Typus der Platinverbindungen der betreffenden Alkaloïde. So werden z. B. mit Chinin die Salze:

1) Chem.-Ztg. 1903, 436; d. Pharm. Ztg. 1903, 371.
2) Pharm. Weekbl. 1903, No. 27; d. Pharm. Ztg. 1903, 734.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 214.

$C_{20}H_{24}N_2O_2H_2PtCl_6 + H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2H_2TeCl_6$, dagegen mit Morphin die Salze: $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2PtCl_6 + 6H_2O$ und $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2TeCl_6$ erhalten. Die Platinsalze kristallisieren mit Kristallwasser, die Tellursalze wasserfrei. Man erhält diese Verbindungen durch Zusammenbringen von konzentrierten Lösungen der Alkaloïde und von Tellurdioxyd in der betreffenden Halogensäure; sie kristallisieren gut, sind bei gewöhnlicher Temperatur haltbar und zersetzen sich in der Wärme. Auch durch Wasser werden sie unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt, während verdünnte Säuren sie lösen. Die Alkaloïde bilden gelbe Tellurchloride und rote Tellurbromide. Die Verff. haben Doppelchloride von Chinin, Strychnin, Morphin und Brucin und Doppelbromide von Chinin, Cocaïn, Brucin und Morphin dargestellt.

Die Wechselwirkung zwischen Jodmetallen und Alkaloidsalzen behandelte H. Tardivi[1]). Dem Verf. war es vornehmlich darum zu tun, zu erforschen, unter welchen Bedingungen wirklich einheitliche, sicher charakterisierte Verbindungen der Alkaloïde mit Jod bezw. Jodmetallen erlangt werden, da einige unserer heutigen Methoden zum Nachweis bezw. zur Bestimmung der Alkaloïde noch recht unsichere Verbindungen zur Grundlage haben. Er dehnte seine Versuche auf fünf zweisäurige und zehn einsäurige Alkaloïde aus, nämlich Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Sparteïn einerseits und anderseits auf Morphin, Codeïn, Strychnin, Brucin, Atropin, Cocaïn, Berberin, Bebeerin, Pyridin und Chinolin. Jodcadmium gibt als solches sowohl wie in Gemeinschaft mit Jodkalium mit Alkaloïden Niederschläge, deren Löslichkeit im Überschuß des Fällungsmittels nicht dem Fällungsmittel, sondern lediglich dem Wasser zuzuschreiben ist, welches, sofern es in verhältnismäßig größeren Mengen vorhanden ist, die Fällung aufhebt. Handelt es sich um salzartige Verbindungen der Alkaloïde, so kann deren Fällung nur dann durch eine chemische Gleichung exakt ausgedrückt werden, wenn es sich um scharf charakterisierte Salze, z. B. die Sulfate und Nitrate, handelt, während im übrigen die Basizität und die Eigenart der Alkaloïde bei der Bildung der Jodcadmiumniederschläge eine große Rolle spielen. Es hat den Anschein, als ob sich immer zunächst das Cadmiumsalz der betreffenden Säure und das Jodhydrat des Alkaloïds bildete, welch letzteres dann sich mit ungleichen Mengen Jodcadmium verbindet oder auch ohne dieses als unlöslich sich abscheidet. Atropin z. B. fällt als Atropinjodwasserstoff aus. Die anderen Alkaloïde lassen sich in ihrem Verhalten zu Jodcadmium in zwei Gruppen einteilen. Die zweisäurigen Alkaloïde (Chinaalkaloïde und Sparteïn) geben Niederschläge nach folgender Formel $A''2HJCdJ_2$. Die einsäurigen Basen dagegen bilden Verbindungen von der Formel $A'JHCdJ_2$ (Strychnin und Chinolin) oder $2(A'JH)CdJ_2$ (Cocaïn, Codeïn, Morphin, Brucin) oder schließlich $4(A'JH)CdJ_2$ (Berberin und Bebeerin). In allen diesen Fällen (ausgenommen Berberin) ist ein Überschuß

1) L'Union pharm. 1903, 284; d. Pharm. Ztg. 1903, 533.

von Jodcadmium nötig, wenn die Fällung des Alkaloïds vollkommen sein soll. Jodcadmium-Jodkalium (Marmés Reagens) gibt Niederschläge, deren Entstehung nicht so einfach zu erklären ist, als die der Jodcadmiumniederschläge. Zunächst stellte Tardivi fest, daß das Mengenverhältnis zwischen Jodcadmium und Jodkalium durchaus nicht gleichgültig ist. Jodkalium bildet nicht, wie das Cadmiumsalz, mit den Alkaloïden direkt Jodwasserstoffverbindungen, es wirkt mehr als Katalysator, indem es die Entstehung dieser Verbindung aus dem Jodcadmium ermöglicht und den hierzu nötigen Überschuß an Jodid liefert. Man erhält so Niederschläge, deren Zusammensetzung der der Jodcadmiumniederschläge entspricht. Ist das in Frage kommende Alkaloïdjodhydrat sehr wenig löslich (bei Chinidin und Cinchonidin), so kommt die Bildung eines Doppelsalzes bei Anwendung des Marméschen Reagens kaum zustande. Es fällt vielmehr meist das sehr wenig lösliche Jodhydrat (also wie bei Atropin). Jodkalium-Quecksilberjodid. Hier wirkt ähnlich wie bei Marmés Reagens das Jodkalium jodhydratbildend und gibt außerdem das zur vollkommenen Umwandlung des Alkaloïdes nötige Jodalkali her. Die Zusammensetzung der Niederschläge hängt von der Eigenart der Alkaloïde und von der Zusammensetzung des Reagens ab. Für zweisäurige Basen und bei längerer Reaktionsdauer sowie für Morphin, Brucin und Codeïn empfiehlt Verf. ein Reagens der Formel $HgJ_2\,4JK$, welches Niederschläge der Formel $A''2JHHgJ_2$ und $2(A'JH)HgJ_2$ gibt. Für Strychnin und Chinolin eignet sich am besten ein Reagens $HgJ_2\,2KJ$, welches Niederschläge der Formel $A'JH.HgJ_2$ liefert. Andere Jodmetallreagenzien, z. B. Doppeljodide von Kalium und Wismut, Antimon oder Zink eignen sich nicht so gut zum Nachweis der Alkaloïde wie die vorher genannten Reagenzien. Wismut- und Antimonsalze geben infolge teilweiser Zersetzung des Reagens Niederschläge von zu unbestimmter Zusammensetzung. Jodzinkjodkalium wirkt in demselben Sinne wie Jodcadmiumjodkalium, ist aber leicht zersetzlich und kein scharfes Reagens. Jodjodkalium eignet sich nach Tardivi nur zur qualitativen Analyse, denn es ist nicht gelungen, eine sichere Formel für die durch dieses Reagens erhaltenen Niederschläge aufzustellen.

Darstellung der Brommethylate und Bromäthylate von Alkaloïden der Tropeïn- und Skopoleïngruppe. Die Bromide von Derivaten der Alkaloïde der Tropeïn- und Skopoleïngruppe zeichnen sich vor den ursprünglichen Alkaloïden vorteilhaft dadurch aus, daß ihnen die unerwünschten Nebenwirkungen entweder ganz fehlen oder doch stark zurücktreten, während die geschätzten Eigenschaften der Pflanzenbasen ihnen erhalten bleiben. Diese Bromide kristallisieren auch leicht und gut und lassen sich bequem direkt aus den Alkaloïden durch Einwirkung der betreffenden Bromalkyle darstellen. Es wurden bis jetzt so dargestellt und geprüft die Brommethylate und Bromäthylate des Hyoscyamins, Atropins, Homatropins und Skopolamins. Um beispielsweise Hyoscyaminbrommethylat darzustellen, werden 100 g Hyoscyamin. puriss. in 500 g Alkohol oder

Chloroform gelöst und 50 g Brommethyl hinzugegeben. Nach 20-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße ist die alkalische Reaktion verschwunden. Man versetzt mit 2000 ccm Äther, wodurch das Bromsalz abgeschieden wird, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Die Ausbeute ist theoretisch. Die Verbindung bildet farblose Kristalle, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt ist 210—212°. D. R.-P. 145996. E. Merck, Darmstadt.

Chinabasen. Ein einfaches Reagens zur Identifizierung der vier Chinaalkaloïde hat J. Meßner[1]) in einer 5%igen Lösung von kristallisiertem Dinatriumphosphat gefunden, welches gegebenenfalls die Unterscheidung der Chinaalkaloïde (der neutralen Chloride oder Sulfate) des Handels gestattet. Versetzt man eine 1%ige wässerige Lösung eines solchen Alkaloïdsalzes mit einem Überschuß von 5%iger Dinatriumphosphatlösung, so entsteht bei allen Chinaalkaloïden ein Niederschlag (und zwar die freie Base); versetzt man aber die genannten Alkaloïdlösungen tropfenweise mit dem Reagens, so verhalten sich die vier Chinaalkaloïde verschieden. Eine 1%ige Lösung von Chinin- und Chinidin- (sulfat oder chlorid) gibt bei jedem Tropfen Reagens eine vorübergehende wolkige Trübung, eine Lösung von Cinchonin gibt sofort eine bleibende Trübung und eine Lösung von Cinchonidin gibt mit einigen Tropfen Reagens keine Ausscheidung. Man verfährt also bei einer eventuellen Prüfung eines unbekannten Chinasalzes folgendermaßen: Man löst 1 g des betreffenden Sulfates oder Chlorides in 100 ccm Wasser. Zu 10 ccm dieser Lösung gibt man 3—4 Tropfen Reagens: Es entsteht sofort oder fast sofort eine bleibende Trübung = Cinchonin; es entsteht keine Veränderung = Cinchonidin; es entsteht bei jedem Tropfen Reagens eine beim Umschwenken wieder verschwindende wolkige Trübung = Chinin oder Chinidin. Hat sich letzteres ergeben, so gibt man zu den restierenden 90 ccm Alkaloïdlösung einen Tropfen Salzsäure (25%). Zu 10 ccm dieser angesäuerten Lösung gibt man 10 ccm Reagens: Die Mischung bleibt klar = Chinidin; die Mischung erfüllt sich sofort mit Kristallen = Chinin. Einen besonderen Wert legt Verf. diesem Identitätsnachweise natürlich nicht bei, da diese Reaktionen nur mit den sog. neutralen Chloriden und Sulfaten des Handels ausgeführt werden können. Wenn freie Basen oder saure Salze vorliegen, gestaltet sich der Nachweis etwas zu umständlich.

Über Indikatoren zur maßanalytischen Bestimmung der Chinaalkaloïde; von J. Meßner[2]). Schon vor 3 Jahren hat Verf. darauf hingewiesen, daß das D. A.-B. IV bei der maßanalytischen Bestimmung der Chinaalkaloïde mit dem Indikator Haematoxylin keinen besonders günstigen Griff getan hat. Verf. hat neuerdings in dem Merckschen Laboratorium die für Chinaalkaloïde gebräuch-

---

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1903, 477; d. Pharm. Ztg. 1903, 455.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1903, 444.

lichsten Indikatoren einer möglichst eingehenden Untersuchung unterzogen, ob die Indikatoren gegen die 4 Haupt-Chinaalkaloïde gleich empfindlich seien oder nicht, und welcher Indikator nicht nur der empfindlichste, sondern auch derjenige sei, der bei seinem Farbenumschlag der individuellen Beobachtung und Beurteilung den geringsten Spielraum lasse. In den Kreis dieser Untersuchung zog Verf. die gebräuchlichsten alkaliempfindlichen Indikatoren Azolitmin, Haemotoxylin, Haemateïn, Kongorot, Kochenille, Fluoresceïn, Phenacetolin, Galleïn, Roseol, Luteol, Methylorange, Jodeosin und Lakmoid. Die Empfindlichkeit des Azolitmins gegenüber den 4 Chinaalkaloïden ist so wenig ausgeprägt, daß sie für die maßanalytische Bestimmung derselben gar nicht in Betracht kommen kann. Der Indikator verlangt entweder Übung oder die Benutzung einer Vergleichsflüssigkeit. — Geradezu auffallend verhält sich Kongorot gegen die Chinaalkaloïde. Sowohl eine wässerige als eine alkoholische Lösung der Chinaalkaloïde wird nach einem verhältnismäßig großen Zusatz von Säure durch Kongorot statt blau rot gefärbt. Es ist zur acidimetrischen Bestimmung der Chinaalkaloïde absolut unbrauchbar. — Methylorange gibt in der wässerigen Lösung der Chinaalkaloïde nur sehr langsame Farbenumschläge; der Umschlag in Alkalisch kommt etwas zu früh, der in Sauer zu spät. Bei Anwesenheit von Alkohol wird dieser Umschlag noch mehr hinausgeschoben und undeutlicher. — Kochenilletinktur gibt weder in wässerigen noch in alkoholischen Chinaalkaloïdlösungen zuverlässige Farbenumschläge; sie kommt mit Recht wohl nur noch selten zur Anwendung. — Mit Fluoresceïn lassen sich die Chinaalkaloïde in wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung nicht mit großer Genauigkeit titrieren; in rein alkoholischer Lösung erhält man dagegen bei einiger Übung brauchbare Ergebnisse, besonders wenn man auf schwarzem Untergrunde beobachtet. Bei gefärbten Alkaloïdlösungen sind die Ergebnisse unzuverlässig. — In wässeriger Alkaloïdlösung ist der Farbenumschlag des Phenacetolins zu langsam und unsicher, in alkoholischer Lösung ist er dagegen ziemlich scharf und zuverlässig, nur darf man nicht zu wenig Indikatorflüssigkeit verwenden. Stärker gefärbte Alkaloïdlösungen lassen sich mit Phenacetolin nicht titrieren, weil die Farbe des Indikators nicht genügend durchdringt. — Das Galleïn ähnelt in seiner Empfindlichkeit der Kochenille; es ist nicht zu empfehlen. — Mit Luteol lassen sich die Chinaalkaloïde in wässeriger Lösung gut titrieren, nicht aber in alkoholischer. Die Alkaloïdlösungen müssen absolut farblos sein. — Roseol nennt Verf. den von Riegler angegebenen Indikator, weil er von Gelb (sauer) nach Rot (alkalisch) umschlägt. Verf. hat diesen früher an Stelle von Haematoxylin empfohlen; allein in wässeriger Lösung bildet das Roseol mit den Chinabasen wie das Kongorot unlösliche Verbindungen, ein Umstand, der bisweilen recht störend wirkt. — Je länger man mit Haematoxylin arbeitet, desto mehr muß man sich darüber wundern, wie es zu der Beliebtheit als Indikator für die maßanalytische Bestimmung der Chinabasen gekommen ist. — Hämateïn kann nur unter ganz be-

stimmten Bedingungen zur Titration der Chinaalkaloïde verwendet werden, und zwar, wenn von Alkalisch auf Sauer titriert werden soll. — In wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösung lassen sich die Chinabasen mit Jodeosin nicht titrieren, in rein alkoholischer Lösung dagegen ist die Verwendung dieses Indikators nicht ausgeschlossen. — Mit Lakmoid lassen sich die Chinaalkaloïde in wässeriger Lösung nicht einwandsfrei titrieren, wohl aber, wenn man wie bei Jodeosin das Schüttelverfahren mit Äther einschlägt. Bei Verwendung von Lakmoid ist in Anwesenheit von freier Säure die wässerige Lösung fast farblos, der Äther rot; in Anwesenheit von freiem Alkali die wässerige Schicht blau, der Äther blaßrot oder farblos. Die Folge davon ist, daß bei Anwesenheit von freier Säure beim Schütteln die Mischung rot, bei Anwesenheit von freiem Alkali blau aussieht, während bei Verwendung von Jodeosin die alkalische und schwach saure Mischung bei Anwesenheit von Chinaalkaloïden beim Schütteln rot aussieht. Titriert man also z. B. eine saure Lösung von Chinabasen unter Verwendung von Äther und Lakmoid, so erkennt man schon beim Schütteln am Übergange der Färbung von Rot in Blau das Ende der Titration und kann dann die Bestimmung beendigen, indem man nach teilweiser Klärung der wässerigen Schicht, falls diese blau (also übertitriert) ist, tropfenweise Salzsäure zufließen läßt, bis die Blaufärbung verschwunden ist. Um ein reines Lakmoid zu erhalten, verfuhr Verf. folgendermaßen: 10 g käufliches Lakmoid wurde fein gepulvert und mit 1 l Wasser 3 Stunden lang auf dem Dampfbade erhitzt. Die erhaltene blaue Lösung wurde nach dem Erkalten filtriert und dann mit Äther ausgezogen. Aus der roten ätherischen Lösung wurde das Lakmoid durch Abdestillieren des Äthers gewonnen. Ausbeute 4 g. Das reine Lakmoid löst sich in Äther und Wasser nur wenig, leicht in Alkohol und zwar in den 3 Lösungsmitteln mit roter Farbe. Gegen Alkalien ist das reine Präparat sehr empfindlich; daher wird die rote Lösung leicht blau, wenn sie in Gläsern aufbewahrt wird, die Spuren von Alkali abgeben. *Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes von Chinaextrakt* schlägt Verf. folgende Methode vor: Man löst 1 g Chinaextrakt in 10 ccm Wasser und 5 ccm absolutem Alkohol, gibt 95 ccm Äther und 10 ccm Sodalösung (1 = 3) zu und schüttelt 1—2 Minuten kräftig durch. (Die Operation nimmt man in einer Glasflasche von 175—200 ccm Inhalt und gut eingeschliffenem Glasstopfen vor.) Nach $^1/_2$ stündigem Stehenlassen gibt man 50 ccm der ätherischen Lösung in ein Glaskölbchen von mindestens 100 ccm Rauminhalt und destilliert den Äther im Dampfbade ab, wobei gegen Ende der Destillation ca. 2 ccm alkoholische Lösung restieren. Jetzt unterbricht man die Destillation, um das völlige Eintrocknen zu verhüten, verdünnt mit 40—50 ccm Alkohol, gibt reines Lackmoid zu und läßt $^1/_{10}$ N.-Salzsäure bis zum Eintritt der Rotfärbung zufließen. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Salzsäure, mit 6,18 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des untersuchten Extraktes an Alkaloïden. Es empfiehlt sich, keine Mischung von Alkohol und Äther zu verwenden, sondern die nötige Menge Alkohol

zum Lösen des Extraktes mit zu gebrauchen, was besonders bei den spirituösen Extrakten von Vorteil ist. Bei wasserlöslichen Extrakten ist das allerdings nicht nötig. Nach dieser Methode lassen sich auch andere alkaloïdhaltige Extrakte bestimmen, wenn man sie dem Alkaloïd entsprechend modifiziert. Was bei der Berechnung der maßanalytischen Resultate das mittlere Molekulargewicht von 309 anbetrifft, so bemerkt Verf., daß ein Extrakt, das nur Cinchonin und Cinchonidin enthält, schon deshalb nicht zulässig ist, weil es die vom Arzneibuche geforderte Thalleiochinreaktion nicht gibt. Bei dieser Gelegenheit weist er darauf hin, daß die Thalleiochinreaktion mit dem aus den Extrakten erhaltenen Alkaloïdgemisch zuweilen im Stiche läßt und zwar auch bei Anwesenheit von Chinin und Chinidin. Man muß also im Falle des Ausbleibens der Reaktion mit seinem Urteile sehr vorsichtig sein und darf nicht auf Grund dieser Reaktion allein kurzweg die Behauptung aufstellen, das betreffende Extrakt enthalte kein Chinin und Chinidin.

Thermische Untersuchungen über die Chinaalkaloïde, besonders Cinchonin, Cinchonidin und Cinchonamin, welche Berthelot und Gaudechon[1]) ausgeführt haben, führten zu der Annahme, daß das Cinchonin eine etwas schwächere Base sei als das Chinin. Cinchonidin und Cinchonin haben dieselbe Verbrennungswärme und folglich dieselbe Bildungswärme. Die thermochemischen Werte für die Salze des Cinchonamins sind vergleichbar mit den für das Chinin erhaltenen Werten und entfernen sich wenig von denen für salzsaures und salpetersaures Ammoniak.

Die Bestimmung des Chinins neben den anderen Chinaalkaloïden; von W. Hille[2]). Verf. hat sämtliche bisher bekannt gegebenen Methoden zur Isolierung des Chinins aus Gemischen der Chinaalkaloïde nachgeprüft und hat dann ein Verfahren ausgearbeitet, welches sich auf die z. T. schon von H. Schmidt bemerkte Tatsache stützt, daß ein Äther, der bereits mit anderen Chinaalkaloïden gesättigt ist, wohl Chinin löst, aber keine der anderen Basen, daß die anderen Basen aber auch in Lösung bleiben, wenn der damit gesättigte Äther noch Chinin aufnimmt. Zur Bestimmung des Chinins verwendet Verf. folgende Lösung: Chinidin 2,44, Cinchonidin 1,45 und Cinchonin 0,14 werden mit Äther 96 und Alkohol absol. 4 T. unter öfterem Umschütteln bei etwa 20° zwei Tage stehen gelassen. Nach zweitägigem Stehen im Keller wird dann die über den ausgeschiedenen Kristallen stehende Lösung klar abgegossen. Das Reagens ist öfters durchzuschütteln. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: Etwa 0,5 g des auf gewöhnlichem Wege gewonnenen Alkaloidgemisches werden mit 50 ccm des Reagens in einem gut verschließbaren Zylinder übergossen, eine Stunde lang häufig geschüttelt und dann an einem Orte mit möglichst konstanter Temperatur, z. B. im Keller stehen gelassen. Nach 12stündigem Stehen wird die Temperatur der Flüssigkeit genau festgestellt und 25 ccm der Lösung in einem gewogenen Becherglas verdunstet,

1) Chem.-Ztg. 1903, 141. 2) Arch. d. Pharm. 1903, 54.

der Rückstand bei 125—135° getrocknet und gewogen. Von dem Gewicht der erhaltenen Alkaloïde wird die für die betreffende Temperatur für 25 ccm in der nachstehenden Tabelle angegebene Zahl abgezogen und das so gefundene Resultat zur Feststellung des Chiningehaltes verdoppelt.

25 ccm Reagens enthalten		25 ccm Reagens enthalten	
bei ° C.	Alkaloïde	bei ° C.	Alkaloïde
20	0,4477	13,5	0,3807
19,5	0,4424	13	0,3757
19	0,4372	12,5	0,3707
18,5	0,4319	12	0,3657
18	0,4267	11,5	0,3610
17,5	0,4214	11	0,3562
17	0,4162	10,5	0,3515
16,5	0,4109	10	0,3467
16	0,4057	9,5	0,3420
15,5	0,4007	9	0,3372
15	0,3957	8,5	0,3325
14,5	0,3907	8	0,3277
14	0,3857		

Über die Kernersche und Liebig-Hessesche Probe und ihre direkte Anwendbarkeit bei Chininbisulfat; von P. Biginelli[1]). Die Kernersche Probe, mittelst welcher man im Chininsulfat die Nebenalkaloïde, wie Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin etc. nachweist, ist von allen Pharmakopöen mit Ausnahme der englischen von 1898 aufgenommen. Diese Probe erfordert sehr große Sorgfalt und gibt dennoch häufig unsichere Resultate. Da sie nur bei neutralem Chininsulfat angewendet werden kann, so müssen bei der Untersuchung von Chinin. bisulfuric. und Chinin. hydrochl. diese Salze erst in das neutrale Sulfat übergeführt werden. Bei diesen Umsetzungen bilden sich aber Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, die einen Einfluß auf die Löslichkeit von neutralem schwefelsauren Chinin in Wasser ausüben. Schwefelsaure Alkalien z. B. verringern die Löslichkeit, während Clornatrium die Löslichkeit erhöht. Um also die Kernersche und Liebig-Hessesche Prüfung anstellen zu können, muß man in allen Fällen das Alkaloïd erst ausziehen und es dann in das neutrale schwefelsaure Salz umwandeln. Diese Extraktionsmethode ist jedoch sehr umständlich und zeitraubend. Verf. hat nun gefunden, daß beim Chininbisulfat die Anwendung von reinem Bleikarbonat sich empfiehlt. Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung: $2\,Ch.H_2SO_4 + PbCO_3 = (Ch)_2H_2SO_4 + PbSO_4 + H_2O + CO_2$. Hierbei könnten sich etwa bildendes Bleibikarbonat und überschüssiges Bleisulfat störend wirken, was aber nicht der Fall ist, da beide in Wasser unlöslich sind. Baryumkarbonat statt Bleikarbonat ist nicht verwendbar, da

1) Bollet. Chimic. Farmaceut., April 1903.

die Reaktion dann weiter geht und freies Chinin sich bildet. Die Umwandlung von Chinin. hydrochloric. in neutrales Chininsulfat vermittelst Quecksilbersulfat oder Silbersulfat gab keine guten Resultate, da im ersteren Falle sich Doppelsalze bilden, im letzteren die Löslichkeit des Chininsulfats in Wasser in derselben Weise wie von den alkalischen Salzen beeinflußt wird.

Über die quantitative Bestimmung des Chinins im Chininum ferro-citricum und Chininum tannicum; von Friedr. Sperling [1]). Die Chininbestimmung im Chinin. ferro-citr. und tannic. beruht auf dem Prinzipe, das Alkaloïd mit einem Alkali in wässeriger Lösung abzuscheiden und hierauf das freie Chinin durch Ausschütteln mit Äther aufzunehmen. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand gibt den Chiningehalt der Präparate an. Nun ist es nicht leicht, die ätherische Schicht mittelst einer Pipette oder einer anderen Vorrichtung quantitativ abzuheben. Verf. hat diesem Übelstande durch Konstruktion eines kleinen Apparates abzuhelfen versucht, der aus einem kleinen Kolben *A* besteht, dessen Hals *B* birnenförmig erweitert ist. Zwischen *A* und *B* befindet sich ein Glashahn. Der Kolben ist durch einen Glasstopfen verschließbar. Der Kolben *A* wird zunächst mit der wässerigen Aufschwemmung der Chininpräparate beschickt, dann werden 10 ccm Äther hinzugegeben, geschüttelt und nun Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt. Man schüttelt wiederholt kräftig durch und läßt absetzen, wobei sich der Äther, da man in den Kolben *A* so viel Wasser gegeben hat, daß er gefüllt ist, in *B* ansammelt. Nun schließt man den zwischen *A* und *B* befindlichen Hahn, gießt die ätherische Lösung ab und wiederholt dies Verfahren, bis das Alkaloïd gelöst ist. — Das D. A-B. IV schreibt nach Ansicht des Verf. in den gegebenen Fällen zu wenig Wasser vor.

Die Prüfung des Chininum ferro-citricum auf den Chiningehalt läßt Wobbe [2]) um das immerhin leicht mit Verlusten verbundene wiederholte Ausschütteln und Abhebern zu vermeiden, in nachstehender Weise ausführen: 2 g des Salzes werden in 10 g Wasser heiß gelöst und unter Nachspülen mit wenig Wasser in eine Arzneiflasche oder einen Kolben gegossen. Darauf werden nach dem Erkalten 80 g Äther hinzugefügt, durchgeschüttelt und mit 5 g Ammoniak alkalisch gemacht. Nach kräftigem Umschütteln läßt man die Mischung sich klären und gießt 40 g (entsprechend 1 g Eisenchinincitrat) in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen ab. Der Äther wird verjagt, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Er soll mindestens 0,09 g betragen.

Über die Einwirkung von Brom auf die isomeren Cinchoninbasen; von R. Zwerger [3]).

Darstellung von kampfersaurem Chinin. Kampfersaures Chinin von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . C_{10}H_{16}O_4 . 4H_2O$ wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von Kampfersäure zu

1) Ztschr. d. Allg. Österr. A.-V. 1903, 827. 2) d. Pharm. Ztg. 1903, 267.
3) Monatsheft f. Chemie 1903, 119.

frisch gefälltem Chininsulfat hinzufügt — unter Vermeidung eines Überschusses an Säure —, dann filtriert und kristallisieren läßt. Das Präparat soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. (Engl. Pat. 8640. Lorimer & Co. und T. G. Joice, Islington, Middlesex[1]).

Chinaphenin stellt eine Verbindung des Chinins mit Phenetidin dar und ist als Chininkohlensäurephenetidid aufzufassen. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Chinin auf Paraäthoxylphenylcarbaminsäurechlorid oder auf Paraäthoxyphenylisocyanat. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $CO<\begin{matrix}NH.C_6H_4.OC_2H_5\\O.C_{20}H_{23}N_2O.\end{matrix}$ Dieser neue Körper steht dem Euchininin (Chininkarbonsäureäthylester) sehr nahe. Es ist ein weißes, geschmackloses Pulver, das sich in Wasser schwer, in Weingeist, Äther, Chloroform und Säuren, mit welchen es Salze bildet, leicht löst. Das Chinapheninsulfat bildet gelbe Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind. Mit den gebräuchlichen Alkaloïdreagentien gibt Chinaphenin Niederschläge, auch liefert es die Thalleiochin-Reaktion, dagegen einen gelben Herapathit. Weingeistige Kalilauge zersetzt den Körper. Angewendet worden ist es bei Keuchhusten. Als Fiebermittel steht Chinaphenin zwischen dem langsam wirkenden Chinin und den schnell wirkenden Präparaten (Antifebrin, Phenacetin, Laktophenin, Pyramidon). Dargestellt wird dies Präparat von den Vereinigten Chininfabriken vorm. Zimmer & Co[2]), G. m. b. H. in Frankfurt a. M.

Darstellung der Salicylsäureester der Chinaalkaloïde. Der Salicylchininsäureester soll nicht nur die physiologischen Wirkungen der Salicylsäure und des Chinins vereinigen, sondern auch geschmacklos sein. Man kann diese Ester in der Weise erhalten, daß man auf die Chinaalkaloïde bezw. deren Salze die sogenannten Salicylide einwirken läßt. Beispielsweise werden 120 Teile Salicylid (Schmp. 260—261°) und 324 Teile wasserfreie Chininbase mit der hinreichenden Menge Chloroform im Autoklaven 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die gelbbraune Chloroformlösung wird mit 1%iger Essigsäure so lange ausgeschüttelt, bis alles unveränderte Chinin entfernt ist. Dann wird der in dem Chloroform verbliebene Salicylsäurechininester mit 1%iger Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, aufgenommen und aus dieser Lösung durch Alkalikarbonat gefällt. Durch Aufnahme in Äther und Abdunsten des Lösungsmittels wird der Ester isoliert. Er schmilzt bei 140°. D. R.-P. 137207. Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co.[3]), Elberfeld.

Cocabasen. Über das Drehungsvermögen des Cocainchlorhydrats; von Imbert[4]). Aus den vom Verf. angeführten Bestimmungen ergibt sich, daß das spezifische Drehungsvermögen dieses Salzes in Wasser, 40 und 55%igem Alkohol mit steigender Konzentration

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 816. 2) d. Pharm. Centralb. 1903, 81. 3) Apoth.-Ztg. 1903, 339. 4) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 955.

der Lösung abnimmt, dagegen in 65 und 80 %igem Alkohol konstant und = — 67,50° ist. Die Konstanz des Drehungsvermögens tritt also bei einem Alkoholgehalt zwischen 55 und 65 % ein. In wässeriger Lösung wird dieser konstante Wert — 67,50° bei einer Konzentration von 10 %, in 40 %igem Alkohol bei einer solchen von 6 % erreicht.

Zur Unterscheidung von Cocain, α-Eucain., und β-Eucain. hydrochloricum; von G. Eigel[1]). Bei der Untersuchung einer angeblich 1 % β-Eucain. hydrochoric. enthaltenden Lösung auf Cocain, α-Eucain und β-Eucain machte Verf. die Beobachtung, daß die bisher bekannten, zur Unterscheidung dieser drei Salze dienenden Reaktionen zu verschiedenen Ergebnissen führen, je nachdem man die Reaktionen mit 1 ‰igen, 1 %igen oder 5 %igen Lösungen der Salze anstellt. Gibt man auf eine Glasplatte je einen Tropfen einer 5 %igen Cocain-, α-Eucain- und β-Eucainlösung und fügt zu jedem Tropfen einen Tropfen einer 10 %igen Jodkaliumlösung, so entstehen in allen drei Proben kristallinische Ausscheidungen. Ein Tropfen einer 5 %igen Sublimatlösung erzeugt in je einem Tropfen einer 5 %igen Cocain-, α-Eucain- und β-Eucainlösung einen weißen Niederschlag. In je einem Kubikzentimeter der 5 %igen Lösung der drei Salze verursacht der Zusatz je eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit eine milchige Ausscheidung der drei Basen. Bei Anwendung 1 %iger bezw. 1 ‰iger Auflösung von Cocain, α-Eucain und β-Eucain. hydrochloric. läßt sich jedoch der Nachweis, welches von den drei Salzen in der Lösung enthalten ist, wie folgt erbringen: 1. 10 ccm einer Lösung von α-Eucain. hydrochloric. 1 : 1000 gibt mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit einen weißen Niederschlag. — Gleich starke Lösungen von Cocain. hydrochloric. und β-Eucain. hydrochloric. nicht. 2. Ein Tropfen einer Lösung von α-Eucain 1 : 100 gibt mit einem Tropfen Jodkaliumlösung 1 : 10 nach einigen Minuten große Kristalle von jodwasserstoffsaurem α-Eucain. — Gleich starke Lösungen von β-Eucain. und Cocain. hydrochloric. geben keine Kristalle. 3. Ein Tropfen einer Lösung 1 : 100 von α-Eucain. und Cocain. hydrochloric. geben mit je einem Tropfen einer Sublimatlösung 1 : 20 einen weißen Niederschlag. — β-Eucain unter gleichen Verhältnissen nicht. Zur Unterscheidung verfährt man wie folgt: 1 Tropfen einer 1 %igen Lösung mit Sublimatlösung 1 : 20 versetzt. Kein Niederschlag = β-Eucain. Niederschlag α-Eucain oder Cocain. 1 Tropfen der 1 %igen Lösung mit Jodkalium 1 : 10 gibt Kristalle = α-Eucain. Keine Kristalle = Cocain. Letztere lassen sich auch noch durch die Probe 1 unterscheiden.

Synthese des Tropidins, Tropins, r-Cocains und der Ecgoninsäure; von R. Willstaetter[2]).

Opiumbasen. Über das Verhalten des Morphinum hydrochloricum gegen Salzsäure machte Issleib[3]) die Mitteilung, daß

1) Apoth.-Ztg. 1903, 603. 2) Liebigs Annal. Chem. 1903, 326, Heft 1 u. 2. 3) Apoth.-Ztg. 1903, 666.

sich beim Anschütteln von Morph. mur. mit Acid. mur. (D. A.-B. IV) ein schwer lösliches Morph. bimur. wahrscheinlich bildet. Man muß demnach, wenn Morphinhydrochlorid gleichzeitig mit Salzsäure verschrieben wird, das Morphinsalz erst in Wasser lösen und der möglichst verdünnten Lösung dann erst die Säure zusetzen.

Morphinum bitartaricum läßt sich nach A. E. Tanner[1]) auf folgende Weise darstellen: 1. Man fügt zu einer Lösung von Morphintartrat Weinsäure im Überschuß hinzu, wäscht den entstandenen Niederschlag aus und trocknet über Schwefelsäure; 2. man bringt Morphin und Weinsäure in den entsprechenden molekularen Mengen zusammen. Das Morphinbitartrat kristallisiert aus der heißen wässerigen Lösung beim Erkalten in langen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, ist wasserfrei und nach der Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, $C_4H_6O_6$ zusammengesetzt. Es löst sich in 100 Teilen warmen Wassers, in Alkohol ist es unlöslich.

Eine Identitätsreaktion für Morphin besteht nach Aloy[2]) in der Rotfärbung, welche die Morphinsalze in Gegenwart von genau neutralisiertem Urannitrat geben. Diese Reaktion, die dem von der Phenolfunktion ausgeübten Reduktionsvermögen zuzuschreiben ist, entsteht nach des Verf. Erfahrung mit keinem anderen Alkaloïd, man kann also durch sie das Morphin in Gegenwart der anderen Basen in sehr einfacher Weise charakterisieren.

Über eine Farbreaktion von Morphin und Codeïn; von Emilio Gabutti[3]). Die von Jorissen im Jahre 1897 gefundene sehr empfindliche Farbreaktion, welche durch Zusatz von Formaldehyd zu Lösungen von Morphin und Codeïn in Schwefelsäure entsteht, veranlaßte Verf. das Verhalten von Chloral und Bromal gegen Lösungen von Morphin und Codeïn in Schwefelsäure zu studieren. Codeïn, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt auf Zusatz von Chloral oder Bromal in der Wärme eine grünblaue Färbung, während Morphin unter gleichen Bedingungen eine violette Färbung erzeugt. In der Kälte findet selbst bei sehr langer Einwirkung eine Reaktion nicht statt. Enthält das Codeïn Morphin, so entsteht eine braunviolette Färbung. Dionin (Äthylmorphin) verhält sich wie Codeïn (Methylmorphin), während Heroin (Diacetylmorphin) sowohl mit Bromal wie mit Chloral nur eine braunrötliche Farbe gibt. Die anderen Alkaloïde des Opiums, wie Papaverin, Narkotin, Thebain, Mekonin etc. gaben keine Reaktion.

Unterscheidung von Heroin und Morphin; von Manseau[4]). Der Verf. hat die Farbenreaktionen, welche eine Lösung von Hexamethylentetramin in Schwefelsäure mit gewissen Opiumalkaloïden gibt, untersucht und gefunden, daß dieses Reagens sehr geeignet ist zur Unterscheidung von Morphin und Heroin. Es gibt eine schwefelsaure Lösung von Hexamethylentetramin mit: Morphin eine Violettfärbung, die in Blau übergeht; Apomorphin eine braunviolette

---

1) Pharm Journ. 1903, 133. 2) Chem.-Ztg. 1903, 436; d. Pharm. Ztg. 1903, 371. 3) Bollet. Chimic. Farmac. 1903, 481. 4) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux 1903, 172.

Färbung, die mit der Zeit dunkel wird; Codeïn eine in Dunkelgrün übergehende Färbung wie Berlinerblau; Narceïn eine safrangelbe Farbe mit einem Stich ins Braune; Papaverin Lilafärbung, in Dunkelviolett übergehend; Narkotin eine beständige goldgelbe Farbe. Bringt man zu 2 ccm einer Lösung von Hexamethylentetramin in Schwefelsäure (5 %) etwas Heroin, so entsteht sofort eine goldgelbe Färbung, die über Safrangelb in Dunkelblau übergeht. Diese Farbe steht zwischen derjenigen, welche man mit Narceïn und Narkotin erhält, sie ist aber nicht mit den durch diese Alkaloïde bewirkten Reaktionen zu verwechseln. Anders ist es, wenn man an Stelle des Hexamethylentetramins Formaldehyd verwendet; damit sind Heroin und Morphin nicht zu unterscheiden.

Die von C. Reichard[1]) vorgeschlagene Methode zur *Bestimmung des Morphins im Opium* mit Hilfe von Silbernitrat wurde von G. Heyl[2]) nachgeprüft und für unbrauchbar befunden.

Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln, besonders von Kaliumpermanganat und Jodsäure auf Morphin. C. W. Johnson[3]) hat Versuche angestellt, um den chemischen Charakter und die Zusammensetzung der Produkte, welche bei der Oxydation von Morphium durch Permanganat und durch Jodsäure entstehen, kennen zu lernen, sowie um die Grenzen festzulegen, innerhalb welcher ihre Bildung eintritt. Auf diesem Arbeitsgebiete haben sich schon zahlreiche Forscher betätigt, und Johnson gibt eine kurze Übersicht über die bezüglichen Ergebnisse, um dann seine eigenen Resultate mitzuteilen. Zu den Versuchen mit Kaliumpermanganat verwendete er je 1 g Morphin, welches in Wasser gelöst und dann mit wechselnden Mengen Permanganatlösung gleichen Prozentgehalts behandelt wurde. Er ließ auf das Morphin 0,5, 1,0, 2,0, 3,0—11,0 Permanganat einwirken; von dem Niederschlage, welcher MnO_2 enthielt, wurde abfitriert und das Filtrat auf Farbe, Reaktion, Morphingehalt, auf Pseudomorphin, Ammoniak, Nitrit, Nitrat, Oxalat, Karbonat sowie mit Wagners Reagens geprüft. Es sei nur erwähnt, daß nach Zusatz von 3 g $KMnO_4$ kein Morphin und Pseudomorphin in dem mahagonibraunen Filtrat nachweisbar war, daß aber nach Zusatz von 4 g $KMnO_4$ Nitrat und Ammoniak, nach Zusatz von 0,5 g $KMnO_4$ schon Spuren von Nitrit im Filtrat vorhanden waren, und daß nach Zusatz von 0,5 g Permanganat in dem MnO_2-Niederschlage reichliche Mengen Pseudomorphin sich vorfanden, welche weiterhin geringer wurden und dann ganz verschwanden. Mit erhöhtem Permanganatzusatz wurde das Filtrat immer heller und zwar bei 11 g fast farblos. Es ist erwähnenswert, daß nach Zusatz von 2 g $KMnO_4$ bei gleichzeitiger Abnahme des Pseudomorphins das Oxalat zuerst in Erscheinung tritt. Dies zeigt an, daß der Phenanthrenkern des Alkaloïds unter Bildung von Oxalsäure zerstört wird. Das baldige Eintreten der

---

1) Chem.-Ztg. 1901, 817. 2) Pharm. Ztg. 1903, 36.
3) Vortrag gehalten auf der 51. Jahresvers. der Amer. Pharm. Assoc.; d. Pharm. Ztg. 1903, 833.

Nitrit- und Ammoniakreaktion beweist, daß der Morphinring leicht oxydierbar ist. Die Untersuchungen mit Jodsäure wurden auf ähnliche Weise durchgeführt. Auch hier war Pseudomorphin das erste Oxydationsprodukt des Morphins, aber da das freiwerdende Jod die Ergebnisse komplizierte, konnte die Stufenfolge der Oxydation nicht mit Bestimmtheit festgelegt werden. Da Jodsäure auch als Reagens auf Morphin angewendet wird, ist es nicht unwichtig zu erfahren, daß die Probe bei größerem Überschuß von Jodsäure weniger empfindlich ist; die Farbe wird viel dunkler, sowohl vor als auch nach Zusatz von Ammoniak, wenn nur 1 T. Jodsäure mit 2 T. Morphin reagiert, als wenn 2 oder mehr Teile Jodsäure auf 2 T. Morphin einwirken.

Pharmakologische Untersuchungen über einige Morphinderivate; von H. Becker[1]). 1. Die Morphinäther-Schwefelsäure wirkt dem Codeïn ganz analog, nur viel schwächer. 2. Morphoxyessigsaures Natrium besitzt für Warmblüter nur eine sehr geringe Giftigkeit. Seine Wirkung ist derjenigen des Codeïns sehr ähnlich aber sehr unzuverlässig. 3. Salzsaures Methylphenmorpholin wirkt im frischen Zustande stark methämoglobinbildend und hämolysierend. Es besitzt keine der dem Morphin zukommenden narkotischen Wirkungen. 4. Amidophenanthren zeigt ebensowenig wie das vorige Präparat die pharmakologischen Eigenschaften des Morphins. 5. Das Morphiumglykosid ist in seinen Lösungen leicht zersetzlich und eignet sich wenig zum praktischen Gebrauche.

Über die Konstitution des Apomorphins; von Pschorr, Jaeckel u. Fecht[2]). Die Bildung des Apomorphins $C_{17}H_{17}NO_2$ aus Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ beruht nicht wie bisher angenommen wurde, auf der normalen Abspaltung eines additionellen Moleküls Wasser, sie bedeutet vielmehr eine tiefer eingreifende Umwandlung des Moleküls. Es hat sich ergeben, daß die beiden Sauerstoffatome des Apomorphins als Hydroxyle vorhanden sind. Der Nachweis dieser Atomgruppen erfolgte durch die Darstellung eines Dibenzoylesters (nach Schotten-Baumann) sowie des Mono- und Dimethyläthers (durch Einwirkung von Diazomethan), von welchen der erstere in Alkali löslich ist. Benzoylchlorid in der Wärme führte unter Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes zu einem Tribenzoylderivat. Durch den Abbau des Dimethyläthers durch erschöpfende Methylierung wurde schließlich neben Trimethylamin ein ungesättigtes, stickstofffreies Phenanthrenderivat erhalten, welches bei der Oxydation eine Dimethoxylphenanthrenkarbonsäure lieferte. Dem Apomorphin wird, vorbehaltlich der Stellung der Substituenten am Phenanthrenkern, folgende Formel zugeschrieben:

---

1) Arch. intern. de Pharm. et de Thér. Vol. XII, 63; durch Ther. Mnth. 1903, 496.

2) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 4377; d. Biochem. Centralbl. 1903.

CH_3 / H_2 N—CH_2 / H / CH_2 / HO / OH

Durch den Nachweis der beiden Hydroxyle im Apomorphin wird die bisherige Annahme, das Apomorphin enthalte ebenso wie das, Morphin ein indifferentes, ätherartig gebundenes Sauerstoffatom widerlegt. Die Existenz eines Oxazinringes, wie solcher im Mort phium von Knorr angenommen wird, ist im Apomorphin somi- ausgeschlossen. Auf Grund dieser Tatsache und im Zusammenhang mit den Folgerungen, welche aus den Untersuchungen von Vongerichten — aus der Morphenolspaltung und der zu basischen, sauerstofffreien Produkten führenden Zinkstaubdestillation des Morphins — sich ergeben, wird gegenüber der von Knorr aufgestellten »Oxazin«-Formel (I) die Möglichkeit einer »Pyridin«-Formel beachtenswert.

I. CH_3 / H_2 N—CH_2 / H / CH_2 / O / H / H / OH / OH

II. CH_3 / H_2 N—CH_2 / H / CH_2 / HO / H / O / H_2 / HOH

Über Oxydationsprodukte des Codeïns. Das Morphin ist als Phenol gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich und liefert Oxydationsprodukte, die zu weiteren Untersuchungen wenig geeignet sind. Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem Methyläther des Morphins, dem Codeïn. Fritz Ach u. Ludwig Knorr[1]) haben die Oxydationsprodukte desselben einem genauen Studium unterzogen. Sie konnten unter verschiedenen Bedingungen aus dem Codeïn hauptsächlich zwei Oxydationsprodukte darstellen, die sie mit den Namen Oxycodeïn und Codeïnon belegt haben. 1. Das Oxycodeïn entsteht als Hauptprodukt der Oxydation, wenn man Codeïn bei einer 5—10° nicht übersteigenden Temperatur durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Es besitzt die Formel: $C_{18}H_{21}NO_4$, bildet sich also aus dem Codeïn nach der Gleichung: $C_{18}H_{21}NO_3 + O = C_{18}H_{21}NO_4$. Das Oxycodeïn unterscheidet sich vom Codeïn durch den höheren Schmelzpunkt (207—208°) und durch eine sehr charakterische Reaktion (Rotfärbung) beim

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 3067; d. Pharm. Centralh. 1903, 723.

Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure. Kurch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Base in ein Diacetylderivat übergeführt, wodurch die Anwesenheit von zwei Alkoholgruppen im Oxycodeïn erwiesen ist. 2. Das Codeïnon bildet sich bei der Oxydation des Codeïns mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oder mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, wenn man die Oxydation ohne Kühlung sich abspielen läßt. Die Verbindung (Schmelzpunkt 185—186°) hat die empirische Formel: $C_{18}H_{19}NO_3$, entsteht also aus dem Codeïn nach der Gleichung: $C_{18}H_{21}NO_3 + O = C_{18}H_{19}NO_3 + H_2O$. Das Codeïnon steht zum Codeïn im Verhältnis von Keton zu Alkohol. Es liefert mit Hydroxylamin ein Oxim und läßt sich durch Reduktion in Codeïn zurückverwandeln. Es sei auch noch erwähnt, daß aus dem Nitrocodeïn durch weitere Behandlung mit Salpetersäure eine gut kristallisierende Nitrosäure erhalten werden konnte, deren Analyse auf die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_9$ hinweist. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Apocodeïn. Das Apocodeïn aus Codeïn wurde bisher als das völlige Analogon des Apomorphins angesehen. Es müßte daher ebenfalls ein freies Hydroxyl enthalten. Dahin zielende Versuche von E. Vongerichten und Fritz Müller[1]) haben aber ein negatives Resultat ergeben. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Apocodeïns wurde von den genannten Autoren das von E. Vongerichten früher durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Codeïn gewonnene Chlorocodid benutzt. Aus diesem läßt sich, wie zuerst Göhlich[2]) gezeigt hat, durch Einwirkung alkalischer Agentien Chlorwasserstoff abspalten, und man gelangt zu einer amorphen Base, die sich vom Codeïn durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers unterscheidet. Sie enthält aber keine freie Hydroxylgruppe, gibt ebensowenig durch Spaltung ihres Jodmethylates ein dem Methylmorphimethin entsprechendes Produkt und ist nicht als das Analogon des Apomorphins zu betrachten. Das bisher als Apocodeïn bezeichnete Produkt dürfte als ein apomorphinhaltiges Gemenge von Körpern anzusehen sein.

Jodcodeïn, in dem 2 Wasserstoffatome durch Jod ersetzt sind ($C_{18}H_{19}J_2NO_3$), kristallisiert nach Labadie-Lagrave und Rollin[3]) in goldgelben Nädelchen, ist unlöslich in kaltem Wasser, unter Zersetzung löslich in siedendem Wasser, löslich in warmem Alkohol. Das Codeïnjodhydrat dagegen kristallisiert in langen, weißen Nädelchen, die manchmal schwach gelb gefärbt sind. Es ist in 10 Teilen kalten Wassers und sehr leicht in siedendem Wasser und warmem Alkohol löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol; es schmilzt bei 226°.

Über Heroinum hydrochloricum teilte Böhning[4]) folgende Beobachtungen mit. Das Präparat zeigte beim Öffnen des Originalgläschens einen Essigsäuregeruch und gelbliches Aussehen. Der Salzsäuregehalt entsprach der Theorie. Setzt man der Base nur

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 1590. 2) Archiv der Pharmacie 1893, 235. 3) Rép. de Pharmac. 1903, 359. 4) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 205.

die äquivalente Menge Salzsäure zu, so erhält man das neutrale Salz, während ein Säureüberschuß Essigsäure abspaltend einwirkt. Die wässerige Lösung des salzsauren Heroins ist je nach der Temperatur mehr oder weniger leicht zersetzlich. Bei 15° C. zersetzt sich eine Lösung in 3 Tagen, bei 33° C. in 8 Stunden, bei 70° C. in wenigen Minuten; 0,15 %ige Salzsäure bewirkt doppelt so rasche Zersetzung. Farbenreaktionen, die sowohl mit der trockenen Substanz als auch mit unter verschiedenen Verhältnissen hergestellten Lösungen ausgeführt wurden, ergaben, daß alle Lösungen zersetzt waren. Bei der sofortigen Titration von Heroinhydrochlorid in 0,15 %iger Salzsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge wird die erforderliche Menge Alkali verbraucht, nach 12 Stunden aber schon viel mehr; es muß also Essigsäure abgespalten werden, und es gelingt auch, auf diese Weise 2 Mol. Essigsäure quantitativ abzutrennen. Bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu einer frischen Lösung des Salzes fällt ein kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, der bei 230° C. ohne Zersetzung schmilzt. Verf. hält ihn für Morphin, während Wesenberg ihn für Heroin erklärt. Aus allem ergibt sich, daß das Heroinhydrochlorid ein leicht in Essigsäure und salzsaures Morphin zerfallendes Präparat ist.

Zum Nachweis des Heroins; von F. Zernik[1]). Heroin kommt sowohl als freie Base wie als Chlorhydrat in den Handel. Die Litteraturangaben über den Schmelzpunkt des Präparates sind verschieden, er wird zu 171—172 und zu 173° angegeben, für das Chlorhydrat zu 230—231°. Verf. bestimmte den Schmelzpunkt der freien Base zu 170°, den des Chlorhydrats zu 232—233°. Nach Stas-Otto läßt sich das Heroin ebenso wie Codeïn der alkalischen Lösung mit Äther entziehen, während Morphin bekanntlich erst aus ammoniakalischer Lösung mit Amylalkohol oder Essigäther auszuschütteln ist. Wie Wesenberg bereits feststellte, hat Heroin eine Anzahl von Reaktionen mit dem Morphin gemeinsam. Wesenberg hat auch beobachtet, daß Heroin mit Salpetersäure sich gelb färbt, beim Erwärmen rot; letzteres konnte Verf. trotz verschiedener Versuchsbedingungen nicht konstatieren. In 25 %iger Salpetersäure löste sich Heroin in der Kälte langsam, in der Wärme rascher hellgelb; das Chlorhydrat gab die Färbung etwas schneller als die freie Base. Wurde eine Spur Heroin auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,4 versetzt, so löste es sich bald mit gelber Farbe; nach einiger Zeit, sofort beim gelinden Erwärmen, trat eine Grünblaufärbung auf, von der Mitte des Tropfens nach dem Rande zu fortschreitend, die nach einiger Zeit verblaßte und wiederum einer völligen Gelbfärbung Platz machte. Diese letztere Reaktion scheint Verf. die für Heroin am meisten charakteristische zu sein, da sie weder Morphin noch Codeïn noch ein anderes Alkaloïd gibt. Weiter läßt sich Heroin leicht nachweisen, wenn man nach Goldmann[2]) eine Spur mit

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 65. 2) Dies. Ber. 1899, 354.

verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dann Alkohol zusetzt: es tritt bei Anwesenheit von Heroin und Erwärmen des Gemisches der Geruch nach Essigäther auf.

Die Bestimmung von Narkotin und Codeïn im Opium; von P. van der Wielen[1]). Verf. hat für beide Alkaloïde je eine brauchbare Methode ausgearbeitet, nachdem er vergeblich versuchte, ein Verfahren zu finden, nach welchem gleichzeitig auch das Morphin bestimmt werden könnte. Zur Narkotinbestimmung schüttelt man 3 g Opiumpulver einige Minuten mit 90 ccm Äther, fügt 5 ccm 10 %ige Natronlauge zu und schüttelt innerhalb 3 Stunden öfters durch. Dann setzt man 3 g Chlorcalcium zu, läßt 24 Stunden stehen und gießt 75 ccm (= 2,5 g Opium) der Ätherschicht klar ab. Hiervon destilliert man 60 ccm ab, bringt den Rest in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen gut mit 4 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Salzsäure aus, um die aus dem Äther abgeschiedenen Kristalle zu lösen, und schüttelt den Äther mit der so gewonnenen sauren Flüssigkeit gut aus. Nach Trennung der Schichten wird die saure Flüssigkeit abfiltriert und das Ausspülen des Kolbens, sowie das Ausschütteln des Äthers mit 5 ccm 2,5-%iger Salzsäure wiederholt, bis die saure wässerige Schicht keine Trübung mit Mayers Reagens mehr gibt. Das muß schnell geschehen, damit die salzsaure Flüssigkeit infolge Zersetzung des Narkotins sich nicht rot färbt. Die gesammelten sauren Filtrate werden nun mit 25 ccm Äther versetzt und mit 10 %iger Natronlauge alkalisch gemacht, tüchtig durchgeschüttelt und der Äther in ein etwa 5 g Chlorcalcium enthaltendes Kölbchen abgezogen. Diesen schüttelt man 10 Minuten mit dem Chlorcalcium und filtriert dann in ein Kölbchen. Darauf werden Filter, Chlorcalcium und die alkalische wässerige Flüssigkeit nochmals mit 10 ccm Äther behandelt, bis 1 ccm des abfiltrierten Äthers nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterläßt, der mit 2,5 ccm Mayers Reagens sich trübt. Dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand unter Erwärmen in 4 g 90 %igem Weingeist gelöst. Man läßt die Spirituslösung 24 Stunden stehen, sammelt die ausgeschiedenen Kristalle auf einem gewogenen Filter, wäscht mit 5 ccm Spiritus nach und trocknet bei 100°. Zur Codeïnbestimmung benutzt man das soeben von den Narkotinkristallen getrennte alkoholische Filtrat und die Waschflüssigkeit. Man gibt 10 ccm Wasser hinzu, dampft auf 10 ccm ein und läßt die trübe Flüssigkeit 24 Stunden stehen. Dabei scheiden sich harzartige Massen aus, die abfiltriert werden. Man wäscht dann das Schälchen und Filter mit Inhalt 3mal mit 5 ccm Wasser nach und gibt zu den Filtraten 5 ccm $^1/_{100}$-Normalsäure und 3 Tropfen Hämatoxylinlösung. Die überschüssige Säure wird zurücktitriert und die Menge des titrierten Codeïns auf Grund des Molekulargewichts 317 (= $C_{18}H_{21}.NO_3.H_2O$) berechnet. Der Alkaloïdgehalt der untersuchten Opiumsorten gestaltete sich durchschnittlich wie folgt:

---

1) Pharm. Weekbl. 1903, Nr. 10; d. Pharm. Ztg. 1903, 267.

	Morphin	Narkotin	Codeïn
Kleinasiatisches Opium Nr. 1	14,1	5,84	1,08
„ „ Nr. 2	10,1	2,82	1,29
Persisches Opium	12,4	8,37	1,51

Danach scheint ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Menge der in einer bestimmten Opiumsorte vorhandenen Alkaloïde nicht zu bestehen.

Zur Aufklärung der Konstitution des Cotarnins läßt sich nach J. J. Dobbie, A. Londer und C. K. Tinkler[1]) das Absorptionsspektrum heranziehen. Kommt Cotarnin in fester Form mit Wasser oder Alkohol in Berührung, so beginnt eine Umsetzung, in Äther oder Chloroform dagegen bleibt es unverändert. Die Spektren dieser beiden letzteren Lösungen, welche als die wahren Spektren von Cotarnin angesehen werden können, stimmen vollständig unter sich und mit denen von Hydrocotarnin und seinen Salzen überein; sie sind auch identisch mit den Spektren von Cyanid- und Äthoxyhydrocotarnin, welche Verbindungen als Derivate der Carbinolform betrachtet wurden. Das Spektrum der verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösung von Cotarnin und jene Spektren, erhalten mit einer Lösung von Cotarninhydroxyd, von welchem das Chlor durch Silberoxyd ausgeschieden wurde, sind fast identisch mit dem Spektrum von Cotarninhydrochlorid, das anderseits bedeutend von dem Spektrum von Cotarnin in Äther abweicht. Cotarnin und alle seine bis jetzt spektroskopisch geprüften Derivate passen sich dem einen oder anderen der beiden nachgenannten Spektren an: 1. Die Spektren von Cotarnin in wässeriger oder alkoholischer Lösung und der Cotarninsalze zeigen eine beträchtliche allgemeine Absorption mit zwei scharf begrenzten Absorptionsbändern, von welchen das eine nahe der sichtbaren Region ist. 2. Die Spektren von Cotarnin in Äther oder Chloroform, Hydrocotarnin, Äthoxycotarnin und Cotarnincyanid zeigen weniger allgemeine Absorption wie die vorigen und haben ein Band, das viel weiter entfernt von der sichtbaren Region ist. Die Substanzen der ersten Klasse sind gelb, die der zweiten Klasse farblos; die letzteren können alle durch die Carbinolformel ausgedrückt werden. Wird Cotarnin in wasserfreiem Alkohol gelöst, so geht es von der Carbinolform in die quaternäre Ammoniumhydroxydform über.

$$C_8H_6O_3\left\langle\begin{array}{l}CH(OH).NMe\\ \qquad\qquad\;|\\ CH_2\text{——}CH_2\end{array}\right. \rightarrow C_8H_6O_3\left\langle\begin{array}{l}CH = NMe.OH\\ \qquad\;|\\ CH_2\;.\;CH_2\end{array}\right.$$

Dieses wird entweder durch Zusatz von mehr Alkohol oder durch Erwärmen befördert; die Umsetzung geht auch in Methylalkohol schneller als in Äthylalkohol vor sich. Kalium, Natrium und Baryumhydroxyd und sogar Ammoniak bewirken die entgegengesetzte Umsetzung, wie die durch Alkohol herbeigeführte.

Zur *Kenntnis der Opiumbasen;* von O. Hesse[2]). *Papaverin* und

1) Proc. of Chem. Soc. Vol. 19, Nr. 263, 75; d. Pharm. Ztg. 1903, 322.
2) Journ. f. prakt. Chem. 1903, 68, 190; d. Pharm. Ztg. 1903, 833.

Pseudopapaverin. Das Papaverin besitzt die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ und schmilzt bei 146—147°. Es löst sich leicht in heißem absoluten Alkohol, wenig in kaltem, leichter in verdünntem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos, auch beim Erwärmen. Erst bei stärkerem Erhitzen färbt sich die Schwefelsäurelösung rosa bis purpurviolett. — Pseudopapaverin von der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$, welches bisher ebenfalls als Papaverin bezeichnet wurde, färbt sich mit Schwefelsäure ebenfalls nicht. Es löst sich in absolutem Alkohol leichter als Papaverin, sehr leicht in Chloroform. Es bildet gut charakterisierte Salze. Sein bei 193° schmelzendes Jodhydrat $C_{21}H_{21}NO_4.JH$ unterscheidet es besonders vom Papaverin, von dem ein solches Jodhydrat bisher nicht dargestellt werden konnte.

Solanaceenbasen. Darstellung der Atropiniumalkylnitrate. Eine Abänderung des durch Patent 137622 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Atropiniumalkylnitrate wurde als Zusatz zu diesem Patent unter Nr. 138443 den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld patentiert. Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Darstellung der therapeutisch wertvollen Atropiniumalkylnitrate der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO.CH_2 \end{matrix}\!\!>CH.CO.O.C_7H_{11}:N\!\!\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -Alkyl, \\ \diagdown NO_3 \end{matrix}$$

darin bestehend, daß man entweder Atropiniumalkylhydroxyde mit Salpetersäure behandelt oder die Atropiniumalkylhalogenide (wie z. B. das Atropiniummethyljodid) mit den salpetersauren Salzen der Schwermetalle umsetzt. Es wurde nun gefunden, daß man die Atropiniumalkylnitrate auch erhalten kann, indem man entweder Atropin mit Alkylnitraten (z. B. Methylnitrat) behandelt oder die Atropiniumalkylsulfate (wie z. B. Atropiniummethylsulfat $(C_{17}H_{23}NO_3CH_3)_2SO_4$) mit den Nitraten solcher Metalle umsetzt, welche schwer lösliche oder unlösliche Sulfate bilden, wie die Nitrate der alkalischen Erden, Bleinitrat und dgl.[1]).

Studie über Nikotin; von C. Kippenberger[2]). I. Die Roussinschen Kristalle. Einwirkung von Jod auf Nikotin in Lösungen in Chloroform und in Äther. Die Ergebnisse der Arbeit sind kurz folgende. Bei der Einwirkung von Jod auf in Chloroform oder in Äther gelöstes Nikotin findet bei gewöhnlicher Temperatur eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Jod statt. Es bilden sich dabei Salze, die sich abscheiden, weil sie in Chloroform und Äther unlöslich sind. Die Zusammensetzung dieser Salze ist abhängig von den Mengenverhältnissen der in Reaktion tretenden Komponenten und auch von der Menge des Lösungsmittels. Die Verbindungen können Chloroform als Kristallchloroform aufnehmen. Die Roussinschen Kristalle sind Jodide des jodwasserstoffsauren Nikotins, bei denen das Nikotin teilweise durch Monojodnicotin

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 138.
2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 232.

ersetzt ist. In gewissen Verdünnungsverhältnissen der Lösungsmittel können die Kristalle aber auch aus Jodiden des reinen jodwasserstoffsauren Nikotins bestehen. Auch basische Salze des Nikotins und Jodnikotins können auftreten und sind in den Roussinschen Kristallen fast stets enthalten. Nikotin fungiert hierbei als einsäuerige Base im Gegensatz zu der bisherigen Annahme. Die bei den Untersuchungen notwendige Bestimmung: a) des für Wasserstoff intramolekular eingetretenen Jods, b) des als Jodwasserstoff vorhandenen Jods und c) des als Superjodid angelagerten Jods wurde vom Verf. nach besonders für diesen Zweck ausgearbeiteten Methoden ausgeführt.

Die *Synthese des Nikotins* ist nunmehr A. Pictet und Rotschy[1]) vollständig gelungen. Pictet und Crepieux hatten bereits früher ausgehend vom β-Amidopyridin das Nikotyrin dargestellt, welches zu Nikotin in derselben Beziehung steht wie Pyrrol zu Pyrrolidin. Durch Behandlung von Nikotyrin mit Jod in alkalischer Lösung erhielten Verff. Monojodnikotyrin, welches beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Dihydronikotyrin übergeht. Mit Brom liefert dieses ein Perbromid, welches der Reduktion mit Zinn und Salzsäure inaktives Nikotin gibt. Zur Spaltung dieses inaktiven Nikotins in seine optischen Komponenten verwendet man am zweckmäßigsten die Weinsäure. Vorversuche mit dem natürlichen Nikotin ergaben, daß dasselbe ein aus Alkohol gut kristallisierendes Tartrat von der Formel: $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_4H_6N_6 . 2H_2O$ bildet. Es zeigt den Schmelzpunkt 98—99° und ein Drehungsvermögen von + 24,68°. Durch Behandlung des synthetischen inaktiven Nikotins mit Weinsäure unter bestimmten Bedingungen gelang es, das gleiche Salz zu erhalten. Die aus demselben in Freiheit gesetzte Base erwies sich mit dem natürlichen Nikotin in allen Eigenschaften identisch, wie nachfolgende Zahlen zeigen:

	Natürliches Nikotin:	Synthetisches Nikotin:
Siedepunkt:	246,1° (corr.) unter 730 mm	246,1° (corr.) unter 734,5 mm
Spez. Gew.:	1,0097 bei 20°	1,0081 bei 22,6°.
α[D]	— 161,55	— 161,19.

Alkaloïde der Angosturarinde; von H. Beckurts und G. Frerichs[2]). Aus der Angosturarinde sind bisher 4 kristallisierende Basen isoliert worden, welche von H. Beckurts und Nehring näher untersucht wurden: Cusparin $C_{20}H_{19}NO_3$, Cusparidin $C_{19}H_{17}NO_3$, Galipin $C_{20}H_{21}NO_3$ und Galipidin $C_{19}H_{19}NO_3$. Außer diesen 4 Basen enthält die Rinde noch eine beträchtliche Menge amorpher Basen. Die Trennung der kristallisierten Basen von den amorphen gelingt nach Untersuchungen der Verff. glatt auf Grund ihres Verhaltens zu Säuren. Die kristallisierten Basen liefern auch mit organischen Säuren Salze, die amorphen nur mit Mineralsäuren. Man schüttelt den ätherischen Auszug der Rinde zuerst mit Essigsäure oder Weinsäure aus und darnach mit Salz-

1) Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Kassel; d. Pharm. Centralh. 1903, 756. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 697.

säure, welche die amorphen Basen aufnimmt. Durch Ammoniak werden die Basen wieder in Freiheit gesetzt. Die kristallinischen Basen scheiden sich erst ölig ab, erstarren aber nach einiger Zeit. Aus dem Gemisch läßt sich am leichtesten das Cusparin isolieren, welches aus der alkoholischen Lösung des Gemisches fast rein auskristallisiert. Auch die Isolierung des Galipidins gelingt leicht, sehr schwer lassen sich dagegen das Cusparidin und das Galipin rein darstellen. Entgegen früheren Angaben liefert das Galipidin farblose (statt gelbgefärbte) Salze. Die Gelbfärbung ist auf eine sehr geringe Beimengung von Galipin zurückzuführen. Man kann das letztere entfernen, wenn man das Galipidin in verdünnter Schwefelsäure löst und mit Zink behandelt. Das Galipin wird dadurch reduziert zu einer in Alkohol viel leichter als das unverändert bleibende Galipidin lösliche Verbindung. Das Cusparin liefert, wie schon von Körner und Boehringer festgestellt wurde, beim Schmelzen mit Ätzkali eine aromatische Säure und eine neue bei 250° schmelzende Base. Die letztere erhielten die Verff. auch beim Schmelzen des Cusparins mit Harnstoff, sie entsteht durch die Einwirkung der hohen Temperatur auf das Cusparin. Verff. nennen die Base deshalb *Pyrocusparin.* Die aromatische Säure wurde als Protocatechusäure erkannt. Aus dem öligen amorphen Basengemisch isolierten die Verff. noch eine neue kristallisierende Base, das *Cuspareïn,* durch Ausschütteln mit kaltem Petroläther. Das Cuspareïn besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_5$ und schmilzt bei 54°. Es bildet mit Säuren keine Salze. Gegen hohe Temperaturen ist es sehr beständig und siedet bei etwa 300° fast unzersetzt. Lösungen des Cuspareïns in säurehaltigem Wasser werden durch Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, auch durch verdünnte Salpetersäure schon in der Kälte infolge der Oxydation des Cuspareïns tief rot gefärbt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich allmählich harzartig ab. Mit Jodmethyl liefert das Cuspareïn ein kristallinisches Jodmethylat.

Berberin. Durch Schmelzen von Berberin mit Harnstoff erhielten H. Beckurts und G. Frerichs [1]) eine intensiv rotgefärbte, gut kristallisierende neue Base, welche sie *Berberrubin* nennen.

Beiträge zur Chemie des Chelidonins brachte Schlotterbeck [2]). Er stellte fest, daß das Alkaloïd die Formel $C_{20}H_{18}(OH)NO_4 . H_2O$ besitzt, bei 136° schmilzt und den Drehungsindex $(\alpha)_D = + 115° 24'$ zeigt. Ferner wurde nachgewiesen, daß dasselbe keine Aldehyd-, Keton- oder Methoxylgruppe enthält.

Untersuchungen über den Gehalt des Semen Colchici und des Bulbus Colchici an Alkaloïden und über zweckmäßige Methoden zur Bestimmung dieses Alkaloïdgehaltes; von G. Bredemann [3]).

Cytisin, ein Alkaloïd der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ aus den Samen von Cytisus Laburnum geht nach Freund [4]) bei der Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor im Einschmelzrohr unter Abspal-

1) Apoth.-Ztg. 1903, 699. 2) Pharm. Arch. 1903, No. 9.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 817, 828, 840. 4) Chem.-Ztg. 1903, 27, 344.

tung von Ammoniak in eine Base $C_{11}H_{11}NO$ über in mäßiger Ausbeute. Daneben entsteht ein Gemisch von petroleumähnlich riechenden Kohlenwasserstoffen, eine koniinartig riechende Base und ein jodhaltiger, noch nicht näher charakterisierter Körper. Die Formel der Base $C_{11}H_{11}NO$ läßt sich auflösen zu $C_{10}H_8(CH_3)NO$, da sie durch Oxydation mit Chromsäure in eine Säure $C_{11}H_9NO_3$ bezw. $C_{10}H_8(COOH)NO$ übergeht. Durch Reduktion von $C_{11}H_{11}NO$ entsteht eine flüchtige Base $C_{11}H_{15}N$, welche durch ihr Platinsalz charakterisiert ist. Es wurden ferner *Dinitrocytisin* und *Bromnitrocytisin* dargestellt.

Alkaloïd aus Delphinium Scopulorum (Delpho-Curarin). In verschiedenen mexikanischen Delphiniumarten, vor allem im Delphinium Scopulorum, hat G. Heyl ein Alkaloïd entdeckt, dessen salzsaures Salz von E. Merck [1]) dargestellt und von A. Lohmann physiologisch untersucht wurde. Dasselbe bildet ein amorphes, gelblichweißes Pulver, das sich leicht in Wasser und Weingeist löst. Mit den Alkaloïden aus Delphinium Staphisagria ist es nich identisch. Nach G. Heyls Untersuchungen läßt sich aus der amorphen Base in geringer Menge ein krystallisiertes Alkaloïd isolieren. Das neue Delphiniumpräparat, Delpho-Curarin genannt, dürfte nach A. Lohmann dazu berufen sein, das Curare aus der muskelphysiologischen Technik zu verdrängen.

Ein Reagens auf Hydrastinin; von A. Jorissen [2]). Hydrastinin läßt sich leicht von anderen Alkaloïden durch sein Verhalten gegen Neßlers Reagens unterscheiden. Bringt man wenige Tropfen des Reagens zu einer Lösung von Hydrastininchlorhydrat, so entsteht ein Niederschlag, der sofort schwarz wird. Von anderen Alkaloïden zeigen nur Morphin und Apomorphin ein ähnliches Verhalten. Von den Bitterstoffen scheidet nur Pikrotoxin aus Neßlers Reagens Quecksilber ab.

Über die Ipecacuanha-Alkaloïde; von K. Lowin [3]). In einer Tabelle sind eine große Anzahl Fällungs- und Farbreaktionen für Emetin und Cephaëlin angegeben, von denen namentlich die folgenden die beiden Alkaloïde zu unterscheiden gestatten.

	Emetin	Cephaëlin
Millons Reagens	selbst bei 2 : 100 farblos, beim Erwärmen nur gelblich	2 : 100 schon bei gewöhnl. Temp. violett, geht beim Erwärmen durch alle Farben bis ins Dunkelbraune, auch bei 1 : 1000 sehr deutlich, bei 1 : 5000 Farbenveränderung noch nachweisbar.
Merkuriacetat	2 : 100 farblos, beim Erwärmen etwas gelblich und trüb.	2 : 100 farblos, beim Erwärmen violett, wird immer dunkler, schließlich dunkelgraubraun, bei 1 : 5000 noch deutliche Reaktion.
Fröhdes Reagens	grünlich-gelb, dann grün, schl. hellblau	indigoblau, dann grünlich-schwarz, schließlich tief dunkelgrün.

1) E. Mercks Bericht über das Jahr 1902. 2) Ann. de Chim. analyt. 1903, 127. 3) Arch. intern. Pharmacodyn. et de Thérap. 11, 1; d. Biochem. Centralbl. 1903.

Das dritte Alkaloïd, Psychotrin, wurde auf seine Reaktionen nicht untersucht. — Die beiden erstgenannten Alkaloïde unterscheiden sich toxikologisch kaum. Beide wirken reizend auf Schleimhäute. Beide sind Herzgifte; aber Emetin schädigt das Herz schon in viel kleinerer Dosis als Cephaëlin und beeinträchtigt mehr die Schlagfolge, während durch Cephaëlin mehr ein Flacherwerden der Herzkontraktionen und infolge dessen Sinken des Blutdruckes hervortritt. Die charakteristischen Darmerscheinungen, Entzündung und Ekchymosirung der Schleimhäute, rufen beide Alkaloïde ohne merklichen Unterschied hervor; die deletäre Wirkung auf die Nieren scheint hauptsächlich dem Cephaëlin zuzukommen. Auf mikroskopischem Wege wurde wahrscheinlich gemacht, daß wenigstens ein Teil der Alkaloïde den Körper durch die Niere verläßt, chemisch gelang der Nachweis nicht. In der Lunge befanden sich nach Cephaëlin zuweilen unbedeutende Blutextravasate, nach Emetin niemals pathologische Erscheinungen. Als Emetikum ist Cephaëlin dem Emetin entschieden überlegen, dagegen ist dieses als Expektorans vorzuziehen. Deshalb ist es verfehlt, daß die Vorschrift des D. A. B. IV die an Cephaëlin reichere Carthagena-Ipecacuanha ausschließt.

Reaktionen der Ipecacuanha-Alkaloïde; von A. H. Allen und Scott-Smith[1]). Amylalkoholischer Extrakt von Ipecacuanha gibt folgende Reaktionen: $FeCl_3$: Blau zu Grün. Fröhdes R.: Purpur bis Violett. Fröhdes R. + HCl Tiefblau. $FeCl_3$ + $K_3Fe(CN)_6$: blau. Reaktionen der isolierten Alkaloïde:

	Emetin	Cephaëlin	Psychrotin
$FeCl_3$	Unbestimmt	Blaugrün	Schwach kirschrot
Fröhdes Reagens . .	Schmutzig grün	Purpur-Violett	Violett
FröhdesReagens + HCl	Grasgrün	Preußisch-Blau	Violett zu Grün
Jodsäure + Stärke	—	—	Blau
$FeCl_3$ + $K_3Fe(CN)_6$	Allmählich blau	Sofort blau	Sofort blau

Geringe Unterschiede waren dabei noch zwischen der brasilianischen und kolumbischen Ipecacuanha nachzuweisen. Die Reaktionen sind denen des Opiums sehr ähnlich, können also zu Täuschungen Anlaß geben.

Über das Sparteïn. Charles Moureu und Armand Valeur[2]) haben das Sparteïn einer erneuten Untersuchung unterworfen. Sie haben die Base rein dargestellt, indem sie das Sulfat

1) Analyst. 27. 345; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1903, XVIII, 502.

mit Natronlauge versetzten, die Base nach dem Ausschütteln mit Äther über Natriumkarbonat und geschmolzenem Ätzkali trockneten und schließlich im Vakuum destillierten. Das reine Sparteïn geht unter 18,5 mm Druck bei 188° (korr.) als ein dickes, farbloses Öl über, besitzt einen sehr bitteren Geschmack und einen an Piperidin erinnernden Geruch. Unter 754 mm Druck im Wasserstoffstrom destilliert, geht es ohne Zersetzung bei 325° (korr.) über. D_D = 1,034, D_{20} = 1,0196, α_D = — 16° 42' in alkoholischer Lösung; n_D = 1,5293 bei 19°. 100 g Wasser lösen bei 22° 0,304 g der Base. Das Sparteïn ist hingegen in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. In Berührung mit Luft verändert es sich und wird braun gefärbt. Das Sparteïn ist sauerstofffrei. Auf Grund der Elementaranalyse und nach seinem kryoskopischen Verhalten kommt ihm die Formel $C_{15}H_{26}N_2$ zu. Beim Titrieren mit Helianthin als Indikator verhält sich das Sparteïn wie eine zweisäurige Base, während mit Phenolphthaleïn sowie mit Lackmus der Umschlag bereits mit der Hälfte Säure eintritt. Das Sparteïn vermag als zweisäurige Base zwei Reihen von Salzen zu bilden. Das Monojodhydrat und das Dijodhydrat wurden von Bamberger in kristallinischer Form gewonnen. Das neutrale Sulfat, $C_{15}H_{26}N_2SO_4H_2 + 5H_2O$, das therapeutische Anwendung findet, ist das bekannteste. Das Chloroplatinat, $C_{15}H_{26}N_2 . 2HClPtCl_4 + 2H_2O$, kristallisiert in regulären Prismen von der Form des Ammonium-Magnesiumphosphats. Das Pikrat, $C_{15}H_{26}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)(OH)_3$, kristallisiert in langen gelben Nadeln vom Schmp. 208° (korr.), die in ihrem Aussehen dem Kaliumpikrat sehr ähnlich sind. Durch Einwirkung von Jodmethyl im Überschuß auf Sparteïn und Umkrystallisieren des Produktes aus einem Gemisch von 5 Volumen Aceton und 1 Volumen Wasser erhält man schöne weiße Blättchen des bei 240° schmelzenden Jodmethylats $C_{15}H_{26}N_2CH_3J$. Dasselbe ist linksdrehend α_D = — 22° 75'. Dasselbe besitzt gegenüber Helianthin noch basische Eigenschaften. Das Sparteïn bildet weder ein Benzoylderivat noch eine Nitrosoverbindung. Eine Methylierung am Stickstoff tritt nach den Versuchen der Verff., wie schon von Herzig und Meyer festgestellt wurde, nicht ein. Nach Ahrens soll beim Behandeln des Sparteïns mit Zinn und Salzsäure ein Dihydrosparteïn, $C_{15}H_{28}N_2$, entstehen. Die Versuche der Verff. haben nicht zu diesem Körper geführt; nach dieser Ansicht existiert diese Verbindung nicht. Auch mit Natrium und absolutem Äthylalkohol sowie mit Natrium und Amylalkokol war eine Hydrierung des Sparteïn nicht zu erreichen. Die große Beständigkeit der Base gegen Reduktionsmittel läßt die Verff. annehmen, daß im Sparteïn eine gesättigte Verbindung vorliegt, d. h., daß nur einfache Bindungen vorhanden sind; doch ist es ihnen nicht zweifelhaft, daß das Molekül des Sparteïns zwei oder vielleicht gar drei geschlossene Ringe enthält.

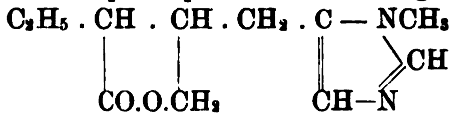
Zur Konstitution des Pilocarpins. Kaliumpermanganat führt nach D. Jowett[1]) Pilocarpin teilweise in Homopilopinsäure,

1) Dies. Ber. 1902, 388.

$C_8H_{12}O_4$, über und diese gibt mit Kaliumhydrat Äthyltricarballylsäure. Die für die Homopilopinsäure abgeleitete Formel wird als

$$\begin{array}{l} C_2H_5\,.\,CH\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,COOH \\ \qquad\;\; | \qquad\; | \\ \qquad\; CO.O.CH_2 \end{array}$$

angenommen, die Struktur des noch verbleibenden Teils des Pilocarpins, welcher die Stickstoffatome enthält, bedurfte noch der Aufklärung. Die Arbeiten von Hardy und Calmels führten zur Annahme, Pilocarpin und Isopilocarpin seien Pyridinderivate, und Jowett selbst bekam vor einigen Jahren bei der Destillation kleiner Mengen Isopilocarpin mit Natronkalk eine Substanz, welche er als Methylpyridin annahm. Nun ist aber klargestellt, daß Pyridin in dem Molekül nicht vorhanden ist, die Stickstoffgruppe muß entweder eine Glyoxalin- oder eine Pyrazolverbindung sein. Beim Vergleichen der Eigenschaften von Glyoxalin, Isopilocarpin und Pyrazol, sowie deren Zersetzungsprodukten ging hervor, daß große Ähnlichkeit zwischen Glyoxalin und Isopilocarpin bestand, aber wenig Analogie zwischen Isopilocarpin und Pyrazol zu finden war. Nachdem nun durch sorgfältige Untersuchung der Destillationsprodukte von Isopilocarpin mit Natronkalk von Jowett und Potter[1]) Methylglyoxalin gefunden wurde, ist die Zusammensetzung des Alkaloïds fast vollständig erläutert, unentschieden bleiben noch die Beziehungen zwischen den Methylglyoxalin- und Homopilopinsäureradikalen. Die Strukturformel des Isopilocarpins scheint wie folgt zu sein:



und Pilocarpin ist stereoisomer, da es durch einfaches Erhitzen in Isopilocarpin umgewandelt werden kann. Die Absorptionsspektren beider Alkaloïde sind absolut identisch. Die Entdeckung des Glyoxalinrestes in dem Isopilocarpinmolekül ist theoretisch sehr wichtig, da sie zu einem neuen Typus von Pflanzenalkaloïden führt.

Die Bestimmung von Strychnin und Brucin in Strychnospräparaten. Der Bestimmung von Strychnin und Brucin hat E. Dowzard[2]) folgende Beobachtung zu grunde gelegt: Strychnin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Salpetersäure behandelt, bleibt unverändert; das Alkaloïd kann der alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform wieder entzogen werden. Brucin erleidet durch Salpetersäure eine Zersetzung. Auf dieses Verhalten gründet der Verf. eine Methode zur Bestimmung der beiden Alkaloïde. Zur Bestimmung von Strychnin sind die gemischten Alkaloïde vorerst in völlig reinem Zustande zu isolieren. Hierzu zerreibt man beispielsweise 5—10 g der gepulverten Brechnüsse mit 2 g wasserfreiem Natronkarbonat in 10 ccm Wasser gelöst, trocknet auf dem

1) The Brit. and Colon. Drugg. 1903, 255; d. Pharm. Ztg. 1903, 234.
2) Chem. News 1903, 99; d. Pharm. Ztg. 1903, 225.

Wasserbad und erschöpft mit einer Mischung aus 3 T. Chloroform und 1 T. absolutem Alkohol. Die klare Lösung wird in einem Scheidetrichter 5 Minuten lang mit 15 ccm 4 %iger Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach Trennung der Flüssigkeiten dieser Prozeß zweimal mit je 10 ccm der Säure wiederholt. Die gemischten und filtrierten Lösungen werden nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak dreimal mit Chloroform (15, 10 und 5 ccm) ausgeschüttelt und die filtrierten Chloroformlösungen verdampft. Die zurückbleibenden gemischten Alkaloïde dürfen dabei nur mäßig erhitzt werden. Bei der Prüfung von flüssigem Extrakt werden 5 ccm desselben mit 10 ccm Chloroform in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zu etwa 5 ccm eingedampft, 5 ccm Wasser und ein Tropfen 20 %iger Schwefelsäure zugegeben, 2 Minuten erwärmt und sodann in einen Scheidetrichter gebracht. Die Schale ist zuerst einige Male mit heißem Wasser, sodann dreimal mit je 5 ccm Chloroform (zur Lösung harziger und fetter Teile) und zuletzt nochmals mit heißem Wasser nachzuspülen. Das Gesamtvolum soll möglichst klein gehalten werden. Zu den gemischten Flüssigkeiten im Scheidetrichter gibt man noch 2 g wasserfreies Natriumkarbonat in 5 ccm Wasser gelöst und schüttelt 5 Minuten hindurch unter Erwärmen durch Eintauchen in Wasser von 65—70° C. Dies geschieht zur Beförderung der Trennung der Flüssigkeiten. Man läßt dann die Chloroformlösung ablaufen und wiederholt den Schüttelprozeß noch zweimal mit je 10 ccm Chloroform. Die Chloroformlösungen sind zur Entfernung der Farbstoffe mit 2 g entwässertem Natriumkarbonat in 15 ccm Wasser gelöst auszuwaschen. Den Chloroformlösungen entzieht man die Alkaloïde durch dreimaliges Ausschütteln mit je 10 ccm 4 %iger Schwefelsäure, gibt der filtrierten Säurelösung Ammoniak im Überschuß zu, schüttelt dreimal mit je 10 ccm Chloroform aus und filtriert die vereinigten Lösungen durch fettfreie Baumwolle. Zum Schluß wird die Chloroformlösung noch mit 15 ccm Wasser und einem Tropfen starken Ammoniak gewaschen; nach Verdampfen des Chloroforms hinterbleiben die gemischten Alkaloïde. Die Trennung des Strychnins geschieht folgendermaßen: Das Alkaloïdgemisch wird in 50 ccm 2 %iger Schwefelsäure gelöst, 5 ccm Salpetersäure hinzugefügt und das Ganze 15 Minuten stehen gelassen. Alsdann gießt man die Mischung in einen Scheidetrichter zu 15 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,890) und 10 ccm Chloroform, schüttelt 5 Minuten lang, läßt ablaufen und wiederholt die Ausschüttelung mit abermals 10 ccm Chloroform. Die vereinigten Chloroformlösungen werden dann dreimal mit je 15 ccm verdünntem Ammoniak (1 ccm 10 %igen Ammoniak auf 45 ccm verdünnt) durchgeschüttelt, das Chloroform verdampft und der Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Zur Bestimmung von Brucin wird die, wie oben angegeben, erhaltene filtrierte Chloroformlösung der gemischten reinen Alkaloïde auf 50 ccm verdünnt. Hiervon werden 10 ccm in tariertem Becherglas verdampft, bei 105—110° C. getrocknet, gewogen und das

Gesamtgewicht der beiden Alkaloïde berechnet. Die verbleibenden 40 ccm werden zu kleinem Volum eingedampft und der letzte Rest Chloroform durch Blasen und gelindes Erwärmen entfernt; zu starkes Erhitzen verursacht bräunliche Färbung, welche die Resultate beeinflußt. Den Rückstand löst man in 2%iger Schwefelsäure, filtriert in einen graduierten Zylinder und verdünnt mit der Säure, bis das Filtrat nur 0,1 g der Alkaloïde auf 50 ccm enthält. 50 ccm dieser Lösung und 50 ccm einer Probelösung (0,16 g Strychnin und 0,16 g wasserfreies Brucin auf 100 ccm 2%iger Schwefelsäure) werden in zwei Bechergläser mit je 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42 g) gleichzeitig versetzt, in die Vergleichsröhren des Gallenkampschen Kolorimeters gebracht und nach 5 Minuten langem Stehen beobachtet.

Die quantitative Trennung von Strychnin und Chinin haben Harrison und Gair[1]) untersucht. Danach ist das von Wilson zur Trennung beider Alkaloïde vorgeschlagene Rhodankalium hierzu ganz unbrauchbar, desgleichen Cyankalium nach Flückiger. Die Ammoniumoxalatmethode nach Allen gibt nur recht ungenaue Resultate. Dagegen hat sich bei den Verff. die Trennung durch Seignettesalz bestens bewährt. Man löst eine 0,05—0,1 g Strychnin enthaltende Alkaloïdmenge in 60 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure schwach an, gibt Ammoniak bis zur geringen Trübung, dann 15 g Seignettesalz und weiter Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit eben noch gegen Lackmus sauer reagiert, erhitzt 15 Minuten auf dem Wasserbade und läßt schließlich 2 Stunden bis zur völligen Abkühlung stehen. Man saugt nun das abgeschiedene Chinintartrat ab und wäscht mit einer Lösung von 15 g Seignettesalz in 45 ccm Wasser aus, welche mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert ist. Filtrat und Waschwasser macht man mit NH_3 stark alkalisch, schüttelt mit Chloroform 3—4mal aus, dampft auf 4—5 ccm ab, gibt 10 ccm Alkohol hinzu und dampft zur Trockne. Den Rückstand zieht man 3mal mit je 1 ccm Äther aus. Der nunmehr verbleibende Rückstand wird getrocknet, gewogen und stellt reines Strychnin dar.

Über das Wenzellsche Reagens zur Erkennung des Strychnins; von Guérin[2]). Das Wenzellsche Reagens (1 Teil Kaliumpermanganat auf 100 Teile Schwefelsäure), welches zum Nachweise von Strychnin dienen soll, gibt mit Tartraten, Citraten, Rhodaniden und anderen organischen Verbindungen dieselbe Violettfärbung wie mit Strychnin; es empfiehlt sich daher, statt dieses Reagens die Manlinsche oder Kundratsche Methode (Ammoniumvanadat mit Schwefelsäure) oder eine Lösung von Ceriumoxyd in Schwefelsäure, wie von Sonnenschein angegeben wurde, zur Erkennung des Strychnins zu benutzen. Kaliumdichromat und Schwefelsäure reagiert nicht mit Rhodaniden; mit Citraten und Tartraten gibt es

1) Pharm. Journ. 1903, No. 1727; d. Pharm. Ztg. 1903, 894.
2) Répert. de Pharm. 1903, 315.

eine Grünfärbung, welche mit der intensiven Violettfärbung, wie sie das Strychnin liefert, nicht zu verwechseln ist.

Persodin als Antidot bei Strychninvergiftungen; von G. Bufalini[1]). Von den oxydierenden Eigenschaften des Persodins, eines titrierten Gemisches von Natrium- und Ammoniumpersulfatlösungen ausgehend, untersuchte Verf., ob Strychnin auf diese Weise in Oxystrychnin oder in Strychninsäure, zwei Derivate des Strychnins von weit geringerer Giftigkeit als das Strychnin selbst, verwandelt würde, da in diesem Falle das Persodin ein chemisches Andidot bei der Strychninvergiftung abgeben würde. Auf Grund von Versuchen an mit Strychnin vergifteten Tieren kommt Verf. zu dem Schlusse, daß das Persodin als ein wirksames Gegenmittel bei Strychninvergiftungen betrachtet werden darf. Es ist ihm noch nicht gelungen, zu ergründen, wie diese antitoxische Wirkung zustande kommt, doch dürfte hierbei, wie bei den Versuchen in vitro, eine Verbindung des Strychnins (Strychninpersulfat) die Hauptrolle spielen.

Das Yohimbin ist nach den Untersuchungen von Winzheimer[2]) der Methylester der Yohimboasäure. Es läßt sich durch die berechnete Menge Kalilauge verseifen. Die freie Yohimboasäure schmilzt unter Zersetzung bei 259—260° C; gegen Licht und Luft ist sie viel beständiger als Yohimbin. Durch Estirifizierung der Yohimboasäure mit höheren Alkoholen kann man zu den Homologen des Yohimbins gelangen. Der Äthylester kristallisiert aus Äther in langen, glänzendweißen Nadeln. Das Rhodanid des Äthylesters kristallisiert aus 50%iger Weingeist in quadratischen Tafeln. Isoamylyohimbin bildet feine glänzende Nadeln, die bei 143—145° C. schmelzen.

Über zwei Farbenreaktionen des Yohimbins; von G. Meillère[3]). Das Yohimbin gibt mit Rohrzucker und Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion, wie sie die Gallensäuren liefern. Zur Ausführung der Reaktion löst man in einer kleinen Porzellanschale einen kleinen Kristall des Alkaloïds in einigen Tropfen Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und fügt sofort eine Spur Saccharose, Glykose oder Furfurol hinzu. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis eine weinrote Färbung auftritt. Hierauf läßt man erkalten und prüft im Spektroskop: Man beobachtet ein breites Absorptionsband im Blau (zwischen 110 und 135 des Saletschen Spektroskops, eingestellt auf D = 100). Eine andere Farbenreaktion hat das Yohimbin mit anderen Alkaloïden gemeinsam: beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade hinterläßt es einen gelb gefärbten Rückstand, der mit Ammoniak ockerfarbig wird.

Zu diesen Reaktionen bemerkte Utz[4]), daß beim Erwärmen von Saccharose, Glykose oder Furfurol mit Säuren allein schon

---

1) Arch. di farmacol. sperim. 1903, Vol. 2, fasc. 1, 1. 2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1902, 391. 3) Jour. de Pharm. et de chim. 1903, XVIII, 385. 4) Apoth.-Ztg. 1903, 816.

rote bis violette Färbungen entstehen können, wie bereits von verschiedenen Forschern beobachtet und festgestellt wurde. Außerdem kommt die gleiche Reaktion nicht nur dem Yohimbin und den Gallensäuren zu, sondern auch dem Sesamöl (bereits in der Kälte), sowie wahrscheinlich auch noch einer ganzen Reihe organischer Körper. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß alle Glykoside die gleiche Reaktion geben, da dieselben ja bekanntlich durch Einwirkung von verdünnten Säuren etc. in Traubenzucker (Glykose) oder eine diesem nahestehende Zuckerart zerfallen und sodann mit der Säure allein die gleiche Reaktion geben können. Daher ist die genannte Farbenreaktion für Yohimbin nicht charakteristisch genug und kann zu dessen Identifizierung nicht in Anwendung gebracht werden.

Bei der Spaltung des Yohimbins durch Alkali erhielt L. Spiegel[1]) einen mit Basen und mit Säuren Salze bildenden Körper, welcher bei 257—260° schmilzt. Derselbe bildet sich unter Abspaltung von Methylalkohol. Da somit offenbar die Methoxylgruppe des Yohimbins in die Hydroxylgruppe verwandelt wird, bezeichnet Spiegel den neuen Körper, dem nach der Analyse die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ zukommt, vorläufig als Noryohimbin. Aus der angegebenen Formel wäre für das Yohimbin die Zusammensetzung $C_{21}H_{28}N_2O_4$ zu folgern. Dieselbe ist aber mit früheren Untersuchungsergebnissen nicht in Einklang zu bringen, weshalb der Verf. das gesamte experimentelle Material einer gründlichen Nachprüfung unterziehen will.

6. *Glykoside und Bitterstoffe.*

Über die Konstitution der Aloïne; Vergleich mit derjenigen der Glukoside; von E. Léger[2]). Wie Verf. gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Barbaloïn und Isobarbaloïn neben Methylisoxychrysazin eine Aldopentose. Letztere ist, wie aus der Analyse des Barbaloïns hervorgeht, eine Methylaldopentose, sodaß das Barbaloïn und Isobarbaloïn als ein unter Wasseraustritt entstandenes Kondensationsprodukt des Methylisoxychrysazins mit einer Methylaldopentose aufgefaßt werden kann. Das Barbaloïn wäre demnach wie folgt

```
           CH     CO     C.OH
         //8 \   /  \   / 1\\
      HC 7    C         C   2 CH
        |     ||        ||     |
        |     C         C    3 |
 OH . C 6    /  \      /  \   C . CH3
         \\5/    \    /   4//
          CH      CO      C.O.CH(CH3).CHOH.CHOH.CHOH.CHO
```

zu formulieren und die ältere Formel $C_{16}H_{16}O_7$ dementsprechend durch $C_{21}H_{20}O_9$ zu ersetzen. Das Gleiche gilt für die Formeln

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 169. 2) Compt. rend. 134, 1584.

des Chlorbarbaloïns und Acetylchlorbarbaloïns, die jetzt $C_{21}H_{16}O_9Cl_4$ und $C_{21}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9Cl_4$ zu schreiben sind. Die Aloïne sind optisch aktiv und zwar zeigt das Barbaloïn in Essigätherlösung das $\alpha[D] = -10,4°$ (p zwischen 0,9416 und 0,9746), in wässeriger Lösung dagegen das $\alpha[D] = +21,4°$ (p = 1,016). Das Isobarbaloïn zeigt in Essigätherlösung den Wert $\alpha[D] = -19,4°$ (p = 0,9073), während es in wässeriger Lösung nur sehr schwach nach rechts dreht. — Beim Barbaloïn, dem beständigeren der beiden Isomeren, sitzt der Zuckerrest in der 1- oder 4-, beim Isobarbaloïn in Übereinstimmung mit seiner leichten Oxydierbarkeit, in der 6-Stellung. Das ganze Verhalten des Barbaloïns und Isobarbaloïns läßt sie als Isomere des Frangulins erscheinen, indessen wird letzteres als wahres Glukosid durch verdünnte Säuren gespalten, Barbaloïn und Isobarbaloïn aber nicht. Daher dürfte bei der Bildung des Frangulins das Zuckermolekül mit seiner Aldehydgruppe die Kondensation im folgenden Sinne

$$C_{15}H_7O_2(OH)_2O\,.\,CH\quad CH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CH_3$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

bewirkt haben. Das Nataloïn und Homonataloïn sind ebenfalls optisch aktiv. Das erstere zeigt in Essigätherlösung das $\alpha[D] = -107,7°$ (p = 0,5580), das letztere das $\alpha[D] = -112,6°$ (p = 0,5053). Die einfachsten Formeln für Nataloïn und Homonataloïn, die allen Tatsachen gerecht werden, sind $C_{23}H_{26}O_{10}$, bezw. $C_{22}H_{24}O_{10}$. Die Aloïne erscheinen hier als Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen, nämlich der durch verdünnte Säuren nicht spaltbaren Glukoside.

Über das Isobarbaloïn; von E. Léger[1]). Das Isobarbaloïn begleitet das Barbaloïn in der Barbados-, Curaçao- und Jefferabad-Aloë, besonders in der letzten. Bei Kristallisation des Barbaloïns aus Methylalkohol häuft es sich in den Mutterlaugen an; eine völlige Befreiung von Barbaloïn war bisher nicht möglich. Es hat die Formel $C_{21}H_{20}O_9$, kristallisiert aus Methylalkohol mit 4, aus Wasser mit 3 Mol. H_2O, liefert ein Dibenzoylderivat von gleichen Eigenschaften wie das des Barbaloïns, mit Na_2O_2, ebenso wie Barbaloïn, Methyloxychrysazin. Es ist in Essigester linksdrehend, $\alpha_D = -19,4°$, im Wasser verliert sich dieses Drehungsvermögen, geht selbst in leichte Rechtsdrehung über. Mit Salpetersäure entsteht eine Verbindung von den Eigenschaften der Chrysaminsäure. Isobarbaloïn ist weit leichter oxydierbar als Barbaloïn; so rötet es sich schon in der Kälte mit Salpetersäure, und ihm kommt die fälschlich dem Barbaloïn zugeschriebene Klungesche Reaktion zu. Es wurden ferner Tetrachlor- und Tetrabromderivate beschrieben.

Catechin wurde von R. Clausen[2]) aus Würfelkatechu dargestellt und durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt. Verf.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 16, 592; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 101.

findet nach seinen Untersuchungen die von Kostanecki angegebene Formel berechtigt. Dem lufttrockenen Catechin vom Schmp. 96° kommt die Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ zu. Im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur entweichen $3H_2O$, und die zurückbleibende Verbindung $C_{15}H_{14}O_6 + H_2O$ schmilzt bei 176°. Das letzte Molekül Kristallwasser entweicht bei 100°; das wasserfreie Catechin schmilzt bei 210°. Die Acetylierung des Catechins führte zu der Verbindung $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$. In alkalischer Lösung wird Catechin oxydiert unter Bildung von Phloroglucin. In wässeriger Lösung kondensiert es sich bei Gegenwart von Spuren von Salzsäure leicht und quantitativ mit Formaldehyd, schwieriger mit Acetaldehyd, nicht aber mit den homologen Aldehyden der Fettreihe und mit aromatischen Aldehyden.

Über Cyclamin; von Fr. Plzák[1]. Cyclamin, das Glykosid der Cyclameknollen, besitzt die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_{12}$. Durch Hydrolyse wurden daraus erhalten $C_{25}H_{42}O_{12} + H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$, Clyclameritin (identisch mit Sapogenin ?), Glukose und eine Pentose, die noch nicht bestimmt werden konnte.

Über das Euphorbon. Die vielen Widersprüche über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Euphorbons veranlaßten W. M. Ottow[2]) sich mit demselben näher zu beschäftigen. Das aus Petrolätherlösung sich rein ausscheidende Euphorbon bildet farblose, durchschimmernde, bisweilen auch sehr mattweiße, feinnadelförmige Kristalle oder Blättchen von lockerer Beschaffenheit. Sie schmelzen bei 71°, werden aber erst bei 75° ganz durchsichtig und lösen sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigäther, Chloroform u. s. w. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich teils kristallinisch, teils amorph ab und gibt Körper von den verschiedenartigsten Schmelzpunkten. Euphorbon ist ein wenig stabiler Körper. Die Veränderungen, welche das Euphorbon nach dem Erhitzen hinsichtlich der Höhe des Schmelzpunktes zeigt, sind in gewissem Maße abhängig von dem Grad und der Dauer, aber auch von der Schnelligkeit der Erhitzung. Meist wird hierdurch der Schmelzpunkt herabgedrückt. Durch Erhitzung in den Lösungsmitteln wird das Euphorbon schwieriger oder nur zum Teil löslich gemacht und scheidet sich schließlich aus diesen Lösungsmitteln wieder amorph aus. Rein-Euphorbon nimmt beim Erhitzen im Lufttrockenschrank auf 60—70° unter Gelbfärbung langsam an Gewicht zu; beim Erhitzen auf 100° findet die Gewichtszunahme schneller und gleichzeitig Gelb- bezw. Braunfärbung statt. Hingegen nimmt das Petroläther-Euphorbon beim Erhitzen an Gewicht ab, infolge der Abgabe von molekular gebundenem Petroläther. Euphorbon ist völlig geschmacklos und in Äther unlöslich; von Tannin wird es nicht gefällt. Wird eine Lösung in Essigsäureanhydrid unter Abkühlen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefel-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 36. 1903, 1761.
2) Archiv d. Pharm. 1903, 222.

säure versetzt, so tritt eine gelbe, bald in rotgelb, in einigen Stunden in dunkelrot übergehende Färbung auf nebst einer schön grünen Fluorescenz. Nach 4—5 Stunden entsteht eine schön grüne Färbung der Lösung, die sehr beständig ist. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D$ 20 = + 15,02°. Die Formel für Euphorbon ist $C_{27}H_{44}O$.

Erikolin ist nach den Untersuchungen Kangers[1]) kein chemisches Individuum mit konstanter Zusammensetzung wie andere Glykoside (Sinigrin, Amygdalin u. s. w.), sondern ein glykosidähnlicher, harzartiger Körper von wechselnder Zusammensetzung, der sich durch den bei der Zersetzung auftretenden charakteristischen Ericinolgeruch kennzeichnet; es gelingt wenigstens nach den bisherigen Methoden nicht, einen wirklich einheitlichen Körper von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Verf. bediente sich folgender Methode: Die grob gepulverten Blätter der Preißelbeere wurden auf dem Dampfbade am Rückflußkühler mit Äther-Alkohol (1 : 2) extrahiert, letzterer bei 70° C. abgedampft und der Rückstand in möglichst geringer Menge kalten Wassers gelöst und filtriert. In dieser Lösung wurden die Gerbstoffe und Pigmente durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetatlösung, unter Vermeidung eines Überschusses der letzteren, gefällt, abfiltriert, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, nochmals filtriert, und bei 70° C. zur Extraktdicke eingedampft. Dieser Rückstand wurde mehrfach mit Äther-Alkohol aufgenommen, wonach schon bei zweimaliger Behandlung ein vollständig löslicher Körper erhalten wurde, der nach dem Abdampfen des Äther-Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Der Erikolingehalt der Preißelbeerblätter ergab sich zu 2.5 %. Das erhaltene Präparat war eine bitter schmeckende, stark hygroskopische, braune, harzartige Masse, die beim Verbrennen keine Asche hinterließ. Beim längeren Aufbewahren büßte sie ihre Löslickheit mehr und mehr ein. Die Analyse eines 2 Wochen getrockneten Präparates ergab der Formel: $C_{16}H_{25}O_{10}$ entsprechende Werte.

Über eine Formaldehydverbindung des Hämatoxylins. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Hämatoxylinlösungen in Gegenwart von Säure wird eine Verbindung von adstringierenden und antiseptischen Eigenschaften erhalten. Sie ist ein feines Pulver von rötlich brauner Farbe, unlöslich in Wasser, löslich in schwachen Alkalilösungen mit glänzend fuchsinroter Farbe, löslich in Alkohol, Aceton oder Glyzerin mit rotbrauner Farbe, nicht löslich in Chloroform. Amer. Pat. 736529[2]).

Über das Ononin; von Franz v. Hemmelmayr[3]). Zur Isolierung des Ononins aus der Wurzel von Ononis spinosa wird letztere mit Alkohol extrahiert, der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit wird im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich

1) Chem.-Ztg. 1903, 794; d. Pharm. Centralh. 1903, 814.
2) Durch Chem.-Ztg. 1903, 881. 3) Monatshefte f. Chem. 1903, 132.

das Ononin kristallinisch ab. Es wird abgepreßt und durch Umkristallisieren gereinigt. Das so erhaltene Präparat enthält noch Onocerin, welches aber für die weitere Untersuchung nicht entfernt zu werden brauchte. Durch Kochen mit Kalilauge wurde das Ononin in *Onospin* übergeführt und letzteres durch Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 g Onospin 250 cc Wasser, 8 cc n-Schwefelsäure in *Ononetin* und Zucker gespalten. Die Formel des Ononetins wurde zu $C_{18}H_{16}O_5$ ermittelt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ononetin wurde ein allerdings nicht ganz reines Tetraacetylononetin erhalten. Onospin lieferte bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Heptaacetylderivat. Verf. untersuchte ferner noch die Einwirkung von Natriummethylat auf Formononetin, von Jodwasserstoff auf Methylformononetin und von Kaliumhydroxyd auf Formononetin und Methylformononetin.

Das Ponticin, ein neues Glykosid aus Rheum-Arten; von E. Gilson [1]). Der Verf. hat in zwei Handelssorten von Rhabarber, nämlich in der Wurzel von Rheum rhaponticum und im sogenannten österreichischen Rhabarber, ein neues Glykosid aufgefunden, welches er mit dem Namen Ponticin bezeichnet. Nach seinen Untersuchungen stammen beide Rhabarbersorten von ein und derselben Pflanze, einer Hybride von Rheum rhaponticum und Rheum undulatum, welche in Mähren kultiviert wird; die Rhizome und stärkeren Wurzeln werden als »österreichischer Rhabarber« auf den Markt gebracht, die kleinen als »Rheum rhaponticum«. Im englischen Rhabarber sowie in dem von Shensi konnte der Verf. das Glykosid nicht nachweisen. Es wird durch Extraktion des Rhabarberpulvers mit Aceton gewonnen. Es kristallisirt in weißen Kristallen, die sich leicht gelblich oder rötlich färben, ist in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, kalter Essigsäure, Äther, Chloroform, Petroläther unlöslich. In einer Mischung aus 60 Teilen Aceton und 40 Teilen ist es — namentlich in der Wärme — leicht löslich. Merkwürdigerweise ist es in krystallisiertem Zustande in reinem Aceton unlöslich, während es mittelst dieses Lösungsmittels aus dem Pulver extrahiert werden kann. In Ätzalkalien löst sich das Glykosid leicht, weniger leicht in Alkalikarbonat. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es schön rot gefärbt, verdünnte Salpetersäure färbt es rotbraun, konzentrierte braun. Kocht man das Glykosid einige Zeit mit Salzsäure, so entsteht beim Erkalten eine rosenrote Färbung der Lösung. Die Lösung in Wasser und Aceton wird auf Zusatz von Eisenchlorid grünlich blau gefärbt. Unter Einwirkung von Wärme wird das Ponticin braun, schmilzt dann und zersetzt sich bei 231°. Durch verdünnte Schwefelsäure (von 5 %) wird das Glykosid in Dextrose und einen neuen Körper, das Pontigenin gespalten, eine in Äther lösliche krystallisierbare Substanz. Das Pontigenin kristallisiert aus Eisessig oder einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser in farblosen, bei 187,5° schmelzenden Kristallen; es ist kaum in kaltem, wenig in

1) Bull. d'Acad. roy. de méd. de Belg. 1903, 156.

heißem Wasser löslich, löst sich hingegen leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig. In Benzol und Petroläther ist es unlöslich. Die Lösungen des Pontigenins in Natronlauge, Ammoniakflüssigkeit und Natriumkarbonat bräunen sich an der Luft. Die Elementaranalyse sowie kryoskopische Bestimmungen führten zu der Formel $C_{15}H_{14}O_4$. Nach den Eigenschaften des Pontigenins zu urteilen, liegt in demselben ein Phenol oder eine Phenolsäure vor. Bei der Spaltung des Ponticins wurden 60,87 % Pontigenin und 42,55 % Glykose gewonnen. Erfolgt die Spaltung nach der Gleichung $C_{21}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_4$, so würde dem Ponticin die Formel $C_{21}H_{24}O_9$ zukommen.

Zur Kenntnis der Bestandteile abführender Drogen. Durch halb- bis einstündiges Kochen gleicher Teile Aloë-Emodin und Chromsäure in Gegenwart von Eisessig erhielt O. A. Oesterle[1]) ein in Chloroform unlösliches Produkt, das aus Pyridin in rotgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 314° kristallisierte und mit dem von Tschirch und Heuberger aus dem Rhabarber isolierten Rheïn identisch zu sein scheint. Auch aus den Rückständen des Alochrysins konnte Oesterle mittelst Pyridin ein wahrscheinlich mit Rheïn identisches, krystallinisches Produkt isolieren.

Weitere Versuche stellte Oesterle[2]) alsdann an, um die Identität des aus Aloë-Emodin durch Oxydation erhaltenen Körpers mit dem von Tschirch und Heuberger aus dem Rhabarber isolierten Rheïn nachzuweisen. Verf. stellte das Acetat dar, dessen Schmelzpunkt anfangs bei 236° lag, durch mehrmaliges Umkristallisieren und Reinigung mit Blutkohle stieg der Schmelzpunkt auf 247—248°. Auch Tschirch fand die bei der Acetylierung von ganz reinem Rheïn und wiederholter Reinigung des Acetates den Schmelzpunkt zu 247—248°. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Zusatz von Säure wurde das Rheïn wieder abgeschieden, der Schmelzpunkt blieb bei 314°. Die bei der Elementaranalyse ermittelten Zahlen stimmen mit denen, welche Hesse gefunden hat, gut überein, sie entsprechen eher den von Hesse aufgestellten Formeln als denjenigen von Tschirch und Heuberger. Jedenfalls ist der durch Oxydation aus Aloë-Emodin gewonnene Körper mit dem Rheïn des Rhabarbers identisch.

Die Darstellung von Salicin geschieht nach T. Fawssett[3]) zweckmäßig auf folgende Weise: Man mazeriert sog. rote Weidenrinde (wahrscheinlich von S. fragilis oder purpurea) in möglichst heißem Wasser einige Stunden, preßt mit hydraulischen Pressen alle Flüssigkeit ab, dampft die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum ein, behandelt die konzentrierte Lösung zur Entfernung des Tannins und der Extraktivstoffe nacheinander mit Kalkwasser, Bleiacetat und Bleisubacetat, schafft den Überschuß dieser Fällungsmittel durch Oxalsäure heraus, filtriert und dampft zur Kristalli-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 600. 2) Ebenda 1903, 600. 3) Pharm. Jour. 1903, Nr. 1719; d. Pharm. Ztg. 1903, 582.

sation ein. Unter Umständen kann die Lösung vorher noch mit Tierkohle behandelt werden.

Über Solanin. Von A. Hilger und W. Merkens[1]) ausgeführte Untersuchungen des von Desfosses (1820) entdeckten Solanins, das in den Kartoffelkeimen den wirksamen toxischen Bestandteil bildet, ergaben, daß 100 T. Solanin bei der Spaltung mit 2%iger Schwefelsäure 56,3% Solanidin und 26% Dextrose liefern, daß mithin ausgesprochen werden darf, daß 2 Mol. Solanin zerfallen in 2 Mol. Solanidin, 3 Mol. Zucker (Dextrose), 2 Mol. Crotonaldehyd und 12 Mol. Wasser: $2C_{52}H_{97}NO_{18} = 2C_{39}H_{61}NO_2 + 3C_6H_{12}O_6 + 2C_4H_6O + 12H_2O$. Das sogenannte Solaneïn ist amorphes Solanin.

Über basische Santoninabkömmlinge und das physiologische Verhalten einiger Santoninstoffe; von E. Wedekind[2]).

Gewinnung von Saponin aus Roßkastanien. Möglichst reife frisch abgefallene Roßkastanienfrüchte werden geöffnet, die Samen herausgenommen und geschält, die wasserreichen Kotyledonen zerkleinert oder zerquetscht und bei 40—50° getrocknet. Dem gelblich weißen Pulver wird mittelst Benzins oder Petroläthers in den üblichen Fettextraktionsapparaten das fette Öl entzogen. Das entölte und von anhängender Extraktionsflüssigkeit befreite Pulver wird mit seinem drei- bis vierfachen Gewichte 93—96%igen Weingeistes mehrmals ausgekocht, wonach die erschöpften Rückstände auf Stärke verarbeitet werden können. Die heiß filtrierten weingeistigen Auszüge engt man ein und sammelt die in der Kälte reichlich darin entstehenden Ausscheidungen. Die Mutterlaugen werden weiter eingeengt und zuletzt zu erneuten Auskochungen verwendet. Die zum größten Teil aus Saponin bestehenden Ausscheidungen werden im Vakuum getrocknet, zerrieben, in Weingeist heiß gelöst und diese Lösung kurze Zeit mit frisch gefälltem Bleihydroxyd (aus Bleinitrat und Ammoniak) zusammengebracht, um geringe Mengen vorhandener Fruchtsäuren und Farbstoffe zu entfernen. Die warme konzentrierte Lösung wird klar abgegossen und eingeengt, worauf beim Eingießen derselben in die mehrfache Menge Äther das Saponin weiß ausfällt. Es wird mit Äther gewaschen und die Auflösung und Fällung einmal oder mehrmals wiederholt. Nach dem Trocknen erhält man ein weißes Pulver, das sich in Wasser in jedem Verhältnis zu stark schäumenden Flüssigkeiten löst und sämtliche allgemeinen Glykosidreaktionen aufweist. Die Ausbeute beträgt bis zu 10% des Gewichtes der verarbeiteten Samen. D. R.-P. 144760. Dr. L. Weil-Straßburg i. E.

Die Wirkung größerer Mengen Saponin versuchte W. Lohmann[3]) an zwei Kaninchen, denen er Saponin bis zur Menge von 6 g täglich mit Brot neben Grünfutter verfütterte, ohne daß die

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 3204; d. Pharm. Ztg. 1903, 921.
2) Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Kassel; Apoth.-Ztg. 1903, 672. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, Nr. 18; d. Pharm. Ztg. 1903, 982.

Tiere irgend welche Gesundheitsstörungen gezeigt hätten. Bei der Sektion des einen Versuchstieres konnten keinerlei krankhafte Veränderungen der inneren Organe festgestellt werden. Bei Versuchen am eigenen Körper, bei denen in 10 Tagen die Saponineinnahme von 0,1—1,0 g gesteigert wurde, empfand Verf. keine Störungen seines Befindens. Er kommt deshalb zu dem Schluß, daß die in den Getränke-Industrien verwendeten geringen, nach Milligrammen zählenden Mengen eines chemisch reinen Saponins auch bei längerem Gebrauche für den Menschen völlig unschädlich sind.

Darstellung von Wismutoxyjodidagaricinat. Während die meisten bisher bekannt gewordenen Wismutsalze organischer Säuren durch verdünnte Mineralsäuren, auch schon durch wässerige Lösungen von Milchsäure leicht zersetzt werden, indem das Metall in Lösung geht, zeigen die basischen und die neutralen Wismutsalze der Agaricinsäure gegen verdünnte Mineralsäuren eine Beständigkeit, wie sie dem Wismutsalze der Gallussäure (Dermatol) eigen ist. Diese Beständigkeit der agaricinsauren Wismutsalze gestattet nun, durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren sowohl in das zweifach basische Salz (Wismutmonoagaricinat), wie auch in das einfach basische Salz (Wismutdiagaricinat) an Stelle von Wismuthydroxyl Halogen einzuführen. Es entstehen zunächst gemischte halogenartige Wismutsalze, und erst beim weiteren Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren findet unter Abspaltung von Agaricinsäure Zersetzung statt. Von diesen halogenhaltigen Doppelsalzen beansprucht das aus dem einfachbasisch agaricinsauren Wismut (Wismutdiagaricinat) durch Einwirkung von einer Molekel Jodwasserstoff entstehende Produkt besonderes Interesse. Dieses Wismutoxyjodidagaricinat läßt sich auch auf dem umgekehrten Wege erhalten, nämlich durch Einführung des Agaricinrestes in das Wismutoxyjodid, indem man z. B. frisch gefälltes Wismutoxyjodid durch Digestion mit Agaricinsäure zu dem Wismutoxyjodidagaricinat umsetzt. Dieses zweite Verfahren ist sicherer und liefert ein reineres Produkt. Beispielsweise läßt man zu dem aus 48,4 T. kristallisierten Wismutnitrates und 33 T. Agaricinsäure frisch bereiteten und abgepreßten einfach basisch agarinsauren Wismut unter Rühren 12,8 T. Jodwasserstoff in wässeriger Lösung zufließen und unterstützt die Reaktion durch gelindes Erwärmen. Die weiße Farbe des agaricinsauren Wismuts geht hierbei über braun in grau über. Das Produkt wird alsdann abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Es ist ein hellgraues, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch Wasser nur langsam zersetzt, rascher beim Erwärmen; verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen es leicht. Es vereinigt antihidrotische mit adstringierender und antiseptischer Wirkung und eignet sich infolge dessen zur gleichzeitigen Behandlung der Nachtschweiße und der Magen- und Darmaffektionen der Schwindsüchtigen. D. R.-P. 138713. J. D. Riedel, Berlin [1]).

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 135.

7. *Farbstoffe.*

Die Gruppierung der natürlichen Farbstoffe ist nach Perkin[1]) folgende. 1. Anthrachinongruppe: Alizarin, Purpuroxanthin, Hystazarin, Purpurin, Purpurinkarbonsäure, Anthragallol, Morindon, Alkannin, Ventilagin und die Glykoside Ruberythrinsäure (Alizarin) und Morindin (Morindon). 2. Naphthochinongruppe: Lapachol, Lomatiol. 3. Indengruppe: Carminsäure, Laccaïnsäure. 4. Benzophenongruppe: Maclurin, Kinoin. 5. Xanthengruppe: Euxanthon, Gentisin, Datiscetin. 6. Flavongruppe: Chrysin, Tectochrysin, Apigenin, Acacetin, Luteolin, Luteolinmethyläther, Lotoflavon, Galangin, Galanginmethyläther, Kämpferol, Kämpferid, Fisetin, Quercetin, Rhamnetin, Rhamnazin, Isorhamnetin, Morin, Myricetin, Gossypetin, Quercetagetin. 6. Glykoside: Apiin, Robinin, Fustin, Quercitrin, Vitexin, Brasilin, Rutin, Osyritrin, Xanthorhamnin, Myricitrin, Scoparin, Hämatoxylin. 7. Alkaloidgruppe: Berberin. 8. Cumaringruppe: Daphnetin, Daphnin (Glykosid). 9. Farbstoffe unbekannter Konstitution: Curcumin, Santalin, Bixin, Carthamin, Buteïn, Jacarandin, Excöcarin, Rottlerin, Flemingin, Katechin, Cyanomaclurin. Die Farbstoffe sind meist nur in einem Teile der betr. Pflanze enthalten. Zuweilen kommen 2—3 verschiedene, aber nahe verwandte Farbstoffe in einer Pflanze vor. Sie finden sich in der Pflanze meist als Glykoside, die durch verdünnte Säuren oder Alkalien, oder durch Gärung in Farbstoff und Zucker zerlegt werden. Meist sind jedoch die Glykoside schon Farbstoffe, unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften von den abgespaltenen Farbstoffen. Von den Farben ist Gelb die häufigste, während Orange, Rot und Blau seltener vorkommen.

Die volumetrische Bestimmung von Safranin und Fuchsin wird nach Pelet[2]) in folgender Weise vorgenommen. Zu 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodkaliumlösung setzt man das Safranin in wässeriger Lösung, wodurch bei dem Phenosafranin ein karminroter, bei dem Tolusafranin ein braunschwarzer Niederschlag entsteht, der sich schnell zusammenballt und zu Boden setzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich die Flüssigkeit durch einen geringen Überschuß von Safranin rot färbt. Jede Molekel Safranin nimmt 2 Atome Jod auf. Das Fuchsin wird in wässeriger Lösung in eine 0,2 %ige Lösung von Kaliumnitrit, die mit Salzsäure leicht angesäuert ist, eingetropft, bis ein geringer Überschuß von Fuchsin vorhanden ist, der bei der Tüpfelprobe einen roten Fleck auf Filtrierpapier erzeugt. 3 Mol. Nitrit entsprechen 2 Mol. Fuchsin.

Über Salze des Indigos berichteten A. Binz und A. Kufferath[3]). Indigochlorhydrat $C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ wurde dargestellt durch zweistündiges Behandeln von 1 g Indigo in 400 ccm Eis-

1) Chem.-Ztg. 1903, 708. 2) Ebenda 522.
3) Liebigs Ann. Chem. 1902, 325, 196.

essig mit einem Strom von Salzsäuregas. Der Indigo löst sich dabei zum Teil mit tiefblauer Farbe. Im Rückstande bleiben stark glänzende Kristalle, die unter dem Mikroskope als sechsseitige Prismen erscheinen. Hebert man die blaue Lösung in trockenen Äther, so scheiden sich wiederum glänzende, dunkelblaue Flitter aus. Die Verbindung ist haltbar und hat obige Zusammensetzung. Indigobromhydrat $C_{16}H_{10}N_2O_2 . HBr$ wurde analog erhalten und aus Eisessig durch Äther gefällt. Indigosulfat $C_{16}H_{10}N_2O_2 . H_2SO_4$. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Indigo bekanntlich mit Leichtigkeit sulfuriert; die Wirkung der Säure bleibt aber eine lediglich salzbildende, wenn man sie im bestimmten Verhältnis mit Eisessig mischt. Das Indigosulfat bildet dunkelblaue, sehr feine, aber wohlausgebildete Krystallnadeln.

8. *Eiweißstoffe, Leimsubstanzen und Fermente.*

Die Fällung der Proteïde durch Alkohol und gewisse andere Reagentien; von M. Chr. Tebb[1]. 1. Euglobuline aus Serum oder Eiereiweiß werden durch geringere Alkoholmengen gefällt als die Albumine, ähnlich wie letztere verhalten sich die Pseudoglobuline (ausgenommen das Pseudoglobulin aus Eiereiweiß). 2. Laktalbumin wird schwer durch Alkohol gefällt, Kaseïnogen braucht zur Fällung mehr Alkohol als man von diesem Körper als echten Globulinkörper erwarten sollte. 3. Die beiden Muskelproteïde Myosinogen und Paramyosinogen scheinen das erstere, Pseudoglobulin, schwer fällbar, das letztere, Euglobulin, leicht fällbar zu sein. 4. Längere Alkoholeinwirkung macht die Proteïde unlöslich und zwar fällt die Schnelligkeit, mit der dieser Zustand eintritt, in folgender Reihenfolge: a) Euglobuline, b) Pseudoglobuline und Kaseïnogen, c) Albumine. 5. Eiereiweiß, Serumalbumin und Laktalbumin werden durch Äther nicht gefällt, wohl aber Eier-Pseudoglobulin und beide Serum-Globuline. 6. Die bestehenden Ansichten über die Fällung der Säuren fand Verf. für die betreffenden kristallisierten Albumine bestätigt.

Darstellung von Eiweiß aus eiweißhaltigen Materialien. Die zur Darstellung von Eiweiß dienenden Materialien (Fleischmehl oder dergleichen) werden mit verdünnten anorganischen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) oder organischen Säuren bei Siedehitze behandelt, worauf man aus dem erhaltenen Produkt die Säuren mittels heißen Wassers oder dergleichen auswäscht. Hierdurch werden aus dem eiweißhaltigen Material die einen schlechten Geschmack oder Geruch bewirkenden Verunreinigungen (leimgebende Substanzen, Leime, Fette) entfernt. D. R.-P. Nr. 144283 von Dr. Dittmar Finkler in Bonn[2].

Eiweißreaktion der Säuren; von F. Mylius[3]. 1. Eiweiß wird

1) Journ. of Physiol. Vol. 30, 25; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) d. Pharm. Ztg. 1903, 874.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 775.

aus wässeriger Lösung nicht gefällt von: Orthophosphorsäure, Orthotellursäure, Borsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Benzoësäure. 2. Eiweiß wird in großer Verdünnung gefällt von: Wasserstoffplatinchlorid, Wasserstoffquecksilberchlorid, Wasserstoffwismutjodid, Ferrocyanwasserstoffsäure, Metaphosphorsäure, Molybdänsäure, Phosphormolybdänsäure, Wolframsäure, Phosphorwolframsäure, Allotellursäure, Gerbsäure. Alle diese werden als Reagentien auf Eiweiß betrachtet. 3. Die Klasse I der Säuren hat in Lösung einfache, die Klasse II ausnahmslos eine komplexe Molekular-Zusammensetzung. Es wird dadurch wahrscheinlich, daß eine komplexe Zusammensetzung der Stoffe für die Fällung von Eiweiß Bedingung ist. Die meisten anderen Säuren fällen das Eiweiß nicht in verdünnter, wohl aber in konzentrierter Lösung, stehen also zwischen den beiden bezeichneten Klassen. Die Aufsuchung der Grenze für die sofortige Fällung bei 18° ergab etwa folgende Konzentrationen: HNO_3 2 %, $HClO_3$ 3 %, $HBrO_3$ und HJO_3 20 %, HCl 8 %, HBr und HJ 3 %, HF und H_2SO_4 20 %, H_2SeO_4 27 %.

Gewinnung von Eiweiß aus Blut mittelst Wasserstoffsuperoxyd. 5 kg Blutkörperchenbrei werden mit 15 l einer sehr verdünnten, etwa 0,01%igen Schwefligsäurelösung versetzt und das Ganze ungefähr eine Stunde unter Umrühren auf 30—40° gehalten. Nun setz man 100 ccm einer konzentrierten wässerigen Ammoniaklösung zu und trägt sodann unter allmählichem Erhitzen und beständigem Rühren 5 kg Wasserstoffsuperoxyd ein. Die Temperatur wird bis zum Kochen gesteigert, wobei schon der größte Teil der entfärbten Eiweißstoffe ausfällt. Der etwa noch in Lösung befindliche Teil kann durch Neutralisieren mit einer verdünnten Säure vollständig zur Ausfällung gebracht werden. Das Produkt bildet ein wertvolles Nährpräparat und kann auch mit anderen Nahrungsmitteln gemischt werden, um deren Nährwert zu erhöhen, ohne ihnen einen fremden Beigeschmack zu verleihen. D. R.-P. 137994. Dr. A. Jolles, Wien [1]).

Die Goldzahl der verschiedenen Eiweißkörper; von Schulz und Zsigmondy [2]). Die Fähigkeit von Colloidlösungen, eine colloidale Lösung von Gold (nach Zsigmondy) gegen die fällende Wirkung einer bestimmten Kochsalz zu schützen, wird durch die »Goldzahl« ausgedrückt. Als Goldzahl wird bezeichnet: Diejenige Anzahl von Milligr. Colloid, welche 10 cc einer Goldlösung gegen die fällende Wirkung von ca. 10 % Kochsalzlösung schützt. Die Goldzahl kann zur Charakterisierung der Eiweißkörper Verwendung finden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Goldzahlen der verschiedenen Eiweißkörper des Eierklar. Es wurde gefunden für: Globulin 0,02—0,05; Ovomucoid 0,04—0,08; kristallisiertes Albumin 2—8; für ein Gemenge von Ovomucoid und amorphem Albumin 0,03—0,06; für frisches Eierklar 0,08—0,15. Das kri-

1) Apoth.-Ztg. 1903, 27. 2) Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 1903, III, 137; d. Biochem. Centralbl. 1903.

stallisierte Eieralbumin hat also eine viel höhere Goldzahl als die übrigen. Die Albuminate sämtlicher untersuchten Eiweißkörper (einschl. des krystall. Albumin) haben annähernd die gleiche Goldzahl (0,01—0,04). Die Methode der Herstellung von Goldlösung, der Bestimmung der Goldzahl, sowie der Einfluß der Versuchsbedingungen wird ausführlich angegeben. Es konnte gezeigt werden, daß das kristallisierte Eiweiß sehr schwer von anderen Eisweißkörpern abgetrennt werden kann; namentlich haftet ein als »verunreinigender Körper« beschriebener Bestandteil, der gegenüber der Goldlösung ein ganz besonderes Verhalten zeigt (er wirkt direkt, ohne Kochsalzzusatz, fällend auf die Goldlösung) sehr hartnäckig an. Das colloidale Gold gibt ein einfaches Mittel, die Reinheit des kristallinischen Albumins festzustellen.

Zur Kenntnis der Jodierungsprodukte der Albuminstoffe; von C. H. L. Schmidt[1]). Läßt man bei Blutwärme Jod auf Albuminstoffe (Albumin aus Eiweiß nicht koaguliert, dasselbe koaguliert, Albumin aus Eigelbcaseïn) in wässeriger Suspension einwirken, so findet eine langsame Abspaltung und Zersetzung des Tyrosins statt, und zwar sind stets — bei höherer Temperatur in entsprechend größerer Menge; unter gleichen Bedingungen jedoch gibt Caseïn die geringste, Albumin aus Eigelb die größte Ausbeute — folgende Reaktionsprodukte nachweisbar: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, freie Jodwasserstoffsäure, Ammoniumjodid, Jodoform. Dieselben sind als Spaltungsprodukte bezw. Oxydationsprodukte des Fettsäureteils des Tyrosins, des Alanins, aufzufassen: $6CH_3.CH(NH_2).COOH + 42J + 15H_2O = 5NH_4J + NH_4JO_3 + 3CHJ_3 + 27HJ + 6CO_2 + 3HCOOH + 3CH_3.COOH$. Durch das Experiment ergibt sich das molekulare Verhältnis von Jodoform zu Jodwasserstoff (inkl. Jodid) zu 1 : 11, während man durch entsprechende Versuchsanordnung für das molekulare Verhältnis von freier zu gebundener Jodwasserstoffsäure 4,5 : 1 bezw. 9 : 2 findet. — In Begleitung der genannten tritt regelmäßig eine weitere, höchst wahrscheinlich aus dem aromatischen Teil des Tysosins hervorgehende Verbindung auf, die aus saurer wie aus mit Natriumkarbonat übersättigter Lösung destillierbar, in letzterer Weise jodfrei gewonnene ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen stark bräunt und mit neutraler Bleilösung einen weißen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag gibt. Über die Natur dieser Verbindung resp. Verbindungen, ob ein reines Oxydationsprodukt oder ein im aromatischen Kern substituirtes Produkt mit oder ohne Seitenkette vorliegt oder außerdem entsteht, insbesondere ob bei der Abspaltung und Zersetzung des Tyrosins durch Jod (ohne absoluten Ausschluß der freien Jodwasserstoffsäure) mehrere chemische Vorgänge gleichzeitig nebeneinander verlaufen, darüber schweben weitere Untersuchungen. — Vergleicht man endlich hinsichtlich der quantitativen Jodwasserstoffbildung Komplexe von denaturierten Albuminstoffen, wie sie in bei 80° frisch getrockneten Organgeweben

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 36, 343; d. Biochem. Centralbl. 1903.

vorliegen, mit einander, in gleicher Weise, wie oben mit den einfachen Albuminstoffen geschehen, so findet man zwischen den kernreichen Organgeweben (Testikel, Leber) und den Geweben, in denen das Zellprotoplasma überwiegt (Pankreas, Thyreoidea) eine ähnliche Relation wie zwischen dem Vitellin und Albumin.

Über jodierte Spaltungsprodukte des Eiweißes; von A. Oswald[1]). In der Absicht, die jodbindende Gruppe der Eiweißmoleküle zu charakterisieren, jodierte Verf. die (nach E. P. Pick getrennten) peptischen Spaltungsprodukte des Fibrins (Witte-Pepton). Es ergab sich, daß die verschiedenen Albumosen verschiedene Mengen von Jod zu binden vermögen, namentlich differieren in dieser Beziehung erheblich die 3 bei der Pepsinspaltung primär auftretenden Albumosen, die Protalbumose (12,48 % J), die Heteroalbamose (10,27 % J) und die B-Albumose (14,67 % J). Auf Grund der Erfahrung, daß die Heteroalbumose nur sehr wenig Tyrosin und Indol liefernde Komplexe enthält, kommt Verf. zu dem Schluß, daß diese Bestandteile nicht ausschließlich sich an der Bindung des Jods beteiligen, auch das Phenylalanin bindet Jod. Bei der Jodierung der Eiweißkörper wird etwas Stickstoff und relativ viel Kohlenstoff, dagegen kein Schwefel abgespalten.

Über die jodbindende Gruppe der Proteïnstoffe; von A. Oswald[2]). Kaseïn, welches in Betreff seines chemischen Baues so große Ähnlichkeit mit der Protalbumose hat, weist das gleiche Jodbindungsvermögen auf wie diese (im Mittel 12,44 % J.), während Leim, der struktuell der Heteroalbumose gleicht, weniger Jod zu binden vermag als diese (im Mittel (1,67 % im Gegensatz zu 10,27 %). Das Vermögen des Leims, Jod, wenn auch nur in geringer Menge aufzunehmen, läßt, bei dem Fehlen des Tyrosins in demselben, darauf schließen, daß das Tyrosin nicht die einzige jodbindende Gruppe des Eiweißes ist, ein Schluß, zu welchem Verf. auch schon auf anderem Wege (s. oben) gekommen ist. Dasselbe ergibt sich ferner auch daraus, daß das durch Trypsinwirkung erhaltene Eiweißverdauungsgemisch nach der Entfernung des Tyrosins noch Jod bindet. In das Tyrosin scheinen bei der Jodierung 3 Atome Jod einzutreten.

Vorkommen einer fibrinogenen Substanz in dem Eiweiß der Vogeleier, welche sich in vitro in pseudoorganisierte Häutchen verwandeln kann; von Armand Gautier[3]). Es findet sich in dem Hühnereiweiß zu annähernd 1,5 % eine lösliche Substanz, welche wie das Fibrinogen oder Myosinogen im stande ist, sich unter Bedingungen, die für die Wirkung ihrer spezifischen Fermente günstig sind, in eine unlösliche Substanz zu verwandeln. Durch mechanische Erschütterungen der Flüssigkeit, z. B. durch Rühren oder Schlagen des Eiweißes, wird diese unlöslich gewordene Substanz in Form feiner, die allgemeinen Eigenschaften des Fibrins zeigender

1) Hofmeisters Beitr. 1903, III, 391; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Ebenda III, 514; d. Biochem. Centralbl. 1903.
3) Compt. rend. 135, 133.

Häutchen abgeschieden. Zur Bildung dieses häutchenartigen oder amorphen Ovofibrins ist das Rühren nicht erforderlich, vielmehr wird dadurch nur die Abscheidung des durch die Fermentwirkung bereits modifizierten Teils des Ovofibrinogens erleichtert. Feuchtigkeit, Auflösen in Wasser, Wärme und alkalische Reaktion begünstigen die Bildung des Ovofibrins. Das Ferment scheint seinen Sitz in den häutigen Zellen des Eiweißes zu haben, durch die es, solange das Eiweiß intakt ist, vom Ovofibrinogen getrennt und in seiner Wirkung auf dasselbe gehemmt wird. Sobald diese Scheidewände durch Rühren oder Schlagen des Eiweißes zerrissen sind, ist die Wirkung des Fermentes eine weit energischere und vollständigere.

S. Simnitzki[1]) studierte den *Einfluß der Kohlehydrate auf die Eiweißfäulnis.* Aus seinen Untersuchungen ergeben sich folgende Tatsachen: 1. Die Zersetzung von Zucker und Eiweiß beginnt in faulenden Mischungen gleichzeitig, geht aber nicht in gleicher Proportion vor sich. 2. Die Anwesenheit von Zucker hemmt die Zersetzung von Eiweiß durch Bakterien, und die Menge des zersetzten Eiweißes steht ungefähr im umgekehrten Verhältnisse zum Gehalt der faulenden Mischung an Zucker bezw. Kohlehydraten. 3. Die verschiedenen Zuckerarten üben in dieser Richtung einen verschiedenen Einfluß aus. So ist der hemmende Einfluß des Milchzuckers auf die bakterielle Eiweißzersetzung in faulenden Mischungen intensiver als derjenige des Traubenzuckers und der Galaktose. 4. Dieser hemmende Einfluß der verschiedenen Zuckerarten steht im Zusammenhang mit der auf Kosten dieser Zuckerarten eintretenden Säurebildung; dabei spielen die Milchsäure und deren Salze augenscheinlich eine bedeutende Rolle in der Einschränkung der Eiweißzersetzung.

Über die Bismutose; von G. Fuchs[2]). Die Herstellung der Bismutose erfolgt nach dem D. R.-P. No. 117269, indem 242 g kristallisiertes Wismutnitrat in 1200 ccm konzentrierter Kochsalzlösung gelöst und filtriert zu einer Lösung von 500 g reinem Eieralbumin in 5 l Wasser allmählich in dünnem Strahle zugesetzt werden, wobei die Koagulation beginnt. Die Masse wird dann mit der gleichen Menge heißem Wasser versetzt, gekocht, abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser säure- und wismutfrei ist. Hiernach wird die entstandene Wismuteiweißverbindung abgepreßt, getrocknet und zum Schluß gemahlen. Die Bismutose bildet ein staubfeines, nicht zusammenballendes, gelblich-weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das 21,7 % Wismut enthält. Im Lichte färbt sie sich schiefergrau, zuletzt schwarz durch Ausscheidung von Wismutoxydul. In trockenem Zustande ist diese Veränderung jedoch nur ganz oberflächlich. Die Bismutose kann sterilisiert werden, da sie Temperaturen von 130—140° verträgt; auf 100—120° kann sie stundenlang ohne

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, 39, 99.
2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 443.

Änderung, außer leichter Keratinisierung, erhitzt werden. In reinem Wasser und wässerigen Flüssigkeiten quillt das Präparat sehr stark auf, es vermag das zwei- bis dreifache Gewicht Wasser aufzunehmen, bleibt aber trotzdem krümelig und gibt beim Verdünnen eine Emulsion. In 5—10 %iger Natronlauge löst sich die Bismutose beim gelinden Sieden zu einer blaßgelben, schwach opalisierenden Flüssigkeit, in der das Wismut durch die üblichen Reagentien nicht erkennbar ist. Schwefelalkalien färben Bismutose bräunlich. Gegen Pepsinsalzsäure ist sie sehr widerstandsfähig. Zur Identifizierung der Bismutose kann man ihre Lichtempfindlichkeit benutzen, indem eine wässerige Anschüttelung, dem Lichte ausgesetzt, in 2—3 Stunden einen schwarzen Wismutoxydulspiegel gibt. Beim Veraschen der Bismutose ist das Eiweiß durch den Geruch zu erkennen; der Aschenrückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Wasser verdünnt, es entsteht der charakteristische weiße Niederschlag von Wismutoxychlorid. Zur quantitativen Wismutbestimmung oxydiert man 0,5 g Bismutose mit 30 ccm rauchender Salpetersäure in einem bedeckten Becherglase, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man in 10 ccm konzentrierter reiner Salzsäure, verdünnt rasch auf 500 ccm mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das abfiltrierte Schwefelwismut wird getrocknet, vom Filter vollständig entfernt, das mit salpetersaurem Ammon befeuchtete Filter zuerst verascht, das Schwefelwismut hinzugefügt, mit verdünnter Salpetersäure zu Wismutoxyd oxydiert und gewogen. Bismutose enthält 21,5—22 % Wismut. Behufs Prüfung auf Arsen wird 1 g Bismutose mit 150 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,18—1,19) und 20 g arsenfreiem Eisenchlorür aus einer tubulierten Retorte destilliert in destilliertes Wasser. Man destilliert etwa $^2/_3$ des Retorteninhalts ab. Das ganze Destillat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, der ev. entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Salpetersäure oxydiert und das Arsen im Marshschen Apparat nachgewiesen. Bismutose ist trocken und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Über Protylin. Durch Einwirkung von anhydrischer Phosphorsäure auf Eiweiß hat die Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie. in Basel ein Eiweißpräparat dargestellt, das 6,18 % P_2O_5 enthält. Es ist nach Schaerges[1]) ein gelblich weißes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser unlöslich ist. Auf mit Wasser befeuchtetes Lackmuspapier gestreut, rötet es dasselbe, bläut jedoch nicht Kongopapier. In Salzsäure löst es sich beim Kochen unter Spaltung, die Lösung erscheint zuerst rötlich, später blauviolett. Das Filtrat enthält Phosphorsäure. In Alkalien ist Protylin löslich, mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit quillt es gelatinös auf. Es verbrennt unter starkem Aufblähen mit geringem Rückstande. Protylin widersteht der Pepsin-, jedoch nicht der tryptischen Verdauung. Neben Phosphor gelang es auch Halogene

1) Pharm. Centralh. 1903, 1.

(Brom und Jod) und Metalle (Eisen) in das Eiweißmolekül einzuführen.

Darstellung in Wasser unlöslicher Verbindungen des Eiweißes mit Substanzen, welche sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten (Ichthyoleiweiß). Eiweißlösungen werden bekanntlich durch die Salze der Ichthyolsulfosäure in verdünnter Lösung nicht gefällt, selbst dann nicht, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird. Ebenso verhalten sich andere, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle gewonnene, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltende Substanzen, wie Petrosulfol, Thiol und dergl. Nach D. R.-P. 124144 werden aber ichthyolsulfosaure Salz- und Eiweißlösungen außer durch Zusatz von Alkohol, Aceton und dergl. auch durch Alkalisalze gefällt. Versuche haben nun ergeben, daß nicht nur Alkalisalze, sondern auch die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle in Lösungen, welche Eiweiß, Ichthyol oder dergl. enthalten, Fällungen hervorrufen, und daß diese Fällungen außer Eiweiß und Ichthyol oder dergl. auch noch die Basis des angewendeten Fällungsmittels enthalten. Während sich nun die durch Alkalisalze bewirkten Niederschläge in reinem Wasser wieder lösen und erst beim Trocknen oder beim Erwärmen mit überschüssiger Salzlösung unlöslich werden, sind die Erdalkali- und Schwermetallsalzfällungen von Anfang an in Wasser unlöslich und spalten auch beim Erhitzen die Basis des angewendeten Salzes nicht wieder ab. Man kann auf diese Weise Verbindungen mit konstantem Eiweißgehalte gewinnen. Letzterer schwankt zwischen 32 und 42 %, während die bisher bekannten Verbindungen 60 % Eiweiß enthalten. Die Fällungen bilden zunächst eine voluminöse, stark wasserhaltige Masse, welche beim Trocknen das Wasser verliert und in eine pulverisierbare, nahezu geruch- und geschmacklose braune Substanz übergeht. D. R.-P. 140459. Dr. O. Helmers, Hamburg [1]).

Unverträglichkeit von Protargol mit den Chlorhydraten des Tropakokaïns, Holokaïns, Nirvanins und Eukains A.; von Cambe [2]). Astruc und Cambe [3]) haben bereits früher darauf hingewiesen, daß in Lösungen aus Protargol und Kokaïnchlorhydrat Niederschläge entstehen, die durch einen Zusatz von 1,5 % Borsäure zu dem zur Lösung zu verwendenden Wasser vermieden werden können. Der Verf. hat nun beobachtet, daß auch Lösungen der Chlorhydrate des Tropakokaïns, des Holokains, des Nirvanins und Eukaïns A., wenn sie mit Protargollösungen zusammengebracht werden, Niederschläge erzeugen. Während beim Tropakokaïnchlorhydrat wie beim Kokaïnchlorhydrat eine 1,5 %ige Borsäurelösung als Lösungsmittel statt Wassers diesen Übelstand vermeidet, ist bei den übrigen oben genannten Salzen eine 3 %ige Borsäurelösung erforderlich. Wie Zinksulfat, das nach Beobachtungen von Desvignes [4]) in Protargollösungen Niederschläge erzeugt unter

1) Apoth.-Ztg. 1903, 257. 2) Bull. de pharm. du Sud-Est 1903, Jan. 3) Dies. Ber. 1902, 422. 4) Apoth.-Ztg. 1902, 631.

Entfärbung der Lösung, so wirken alle anderen mit saurer Reaktion in Wasser löslichen Salze, z. B. Kupfersulfat, Aluminiumsulfat, Bleinitrat, Dinatriumphosphat u. a. Der hierbei gebildete Niederschlag besteht aus Protargol, worauf schon die Entfärbung der Lösung hindeutet. Mit neutraler oder alkalischer Reaktion lösliche Salze rufen in Protargollösungen keine Abscheidung hervor.

Über Säureeigenschaften und das Molekulargewicht des Kaseïns und seine Spaltung beim Trocknen; von E. Laqueur und O. Sackur[1]).

Über die Spaltung der Gelatine; von P. A. Levene[2]). Um die chemischen Vorgänge bei der Verdauung durch proteolytische Enzyme zu erklären, hat Verf. verschiedene Gelatosen auf ihren Glykokollgehalt untersucht. — Die Glykokollbestimmung war im wesentlichen nach Fischers Verfahren ausgeführt. — Das Resultat der Analyse zeigte, daß die Gelatine 16,43 % Glykokoll enthielt.

Proto-Peptogelatose	18,36 %,	Deutero-Peptogelatose	19,96 %,
» Tryptogelatose	17,02 %,	» Tryptogelatose	20,29 %,
» Papaiogelatose	20,29 %.	» Papaiogelatose	19,33 %.

Verf. schließt, daß die Gelatosen einen größeren Gehalt an Glykokoll haben als die Gelatine.

Ein neues organisches Silberpräparat. Wenn man den als Gliadin bezeichneten Bestandteil des Klebers in reinem Zustande mehrere Stunden im Autoklaven mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so erhält man eine weiße, krümelige Masse, welche sich nach Zusammensetzung und Löslichkeit wie das Vitellin aus Eigelb verhält. Fügt man zu einer Lösung des so erhaltenen Vitellins so lange Silbernitratlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, läßt absetzen, filtriert ab und trocknet den Niederschlag im Vakuum, so erhält man ein Vitellinsilber von brauner Farbe mit dem hohen Gehalt von 30 % Silber. Nach Barnes und Hills[3]), welche dieses Präparat zuerst darstellten, löst sich dasselbe äußerst leicht in Wasser. Es fällt weder Eiweiß, noch gibt es mit Chlornatrium einen Niederschlag und wirkt auf das Gewebe nicht ätzend.

Über Hämase. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Blut auf Wasserstoffperoxyd zersetzend einwirkt. Von G. Senter[4]) angestellte Versuche ergaben, daß weder das Hämoglobin noch die Stromata Zersetzung herbeiführen; der zersetzende Stoff mußte also im Blute gelöst vorhanden sein. Bekanntlich löst sich das Hämoglobin in kohlensäurehaltigem Wasser, während die Stromata zu Boden sinken und durch Filtrieren entfernt werden können. Diese kohlensäurehaltige Hämoglobinlösung wurde mit gleichem Volum Alkohol gefällt, die Flüssigkeit von dem rotbraunen Niederschlage abgegossen, letzterer noch mehrere Male mit 50%igem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das

---

1) Hofmeisters Beitr. zur chem. Phys. 1903, III, 184.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. 37, 81; d. Biochem. Centralbl. 1903.
3) Nouv. Remèdes 1902, No. 24; d. Pharm. Ztg. 1903, 131.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 728.

erhaltene Pulver wurde mit kaltem Wasser ein bis zwei Tage kalt maceriert und dann klar filtriert. Das schwachgelbliche Filtrat zeigte spectroskopisch keinerlei Hämoglobinreaktion, zersetzte aber lebhaft Wasserstoffperoxyd. G. Senter erkannte den in Lösung befindlichen wirksamen Körper als ein Enzym und nannte ihn Hämase. Die Lösung der Hämase ist bei 0° ziemlich haltbar, färbt aber mit Wasserstoffperoxyd versetzte Guajaktinktur nicht blau. Gegen Indigoschwefelsäure ist Hämase ohne Wirkung. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Natronlauge, sowie Sapeter- und Kaliumchloratlösung verursachen Verzögerung der Katalyse des Wasserstoffperoxydes, ohne dauernde Veränderung des Enzyms zu bewirken, während Anilin schwach giftig, Blausäure aber stark giftig auf Hämase einwirken.

Die Kohlehydrate des Serumglobulins hat L. Langstein[1]) festzustellen versucht und dabei zunächst die interessante Tatsache erkannt, daß unter den Spaltungsprodukten des Blutglobulins d-Glukose sich findet. Dieselbe stellt ein primäres Spaltungsprodukt dieses Eiweißkörpers dar. Ob sich die gleichfalls sicher identifizierte Fruktose am Aufbau des Blutglobulins beteiligt oder sich erst sekundär aus Glukose durch die Alkaliwirkung gebildet hat, ist vorläufig nicht entschieden. Sicher nachgewiesen unter den Kohlehydraten des Blutglobulins ist eine Aminohexose, die sich vom Glukosamin in einigen bemerkenswerten Punkten unterscheidet. Die Untersuchungen des Verf. machen es ferner wahrscheinlich, daß sich am Aufbau des Globulins auch eine linksdrehende Aldose und Kohlehydratsäuren noch unbekannter Konstitution beteiligen. Natürlich kann die verhältnismäßig geringe Menge der im Serumglobulin vorhandenen Glukose die in Fällen von schwerem Diabetes ausgeschiedene große Zuckermenge nicht decken. Aber der Befund Langsteins gewänne eine große physiologische Bedeutung, wenn sich experimentell erweisen ließe, daß das Blutglobulin den Traubenzucker, dieses im Haushalt des tierischen Organismus die wichtigste Rolle spielende Kohlehydrat, an sich bindet, sich mit ihm belädt, um es in der Leber abzugeben.

Hämatogen; von W. Grüning[2]). Im Eigelb des Hühnereies ist ein eisen-phosphorhaltiger Körper enthalten, den Hoppe-Seyler zuerst untersucht hat und Vitellin nannte. Bunge stellte aus diesem mit Hilfe von Pepsin-Salzsäure das Pseudo-Nuklein dar, das 0,39 % Eisen enthält und von ihm Hämatogen benannt wurde. Hommel hat unter letzterem Namen ein Präparat aus Blut in den Handel gebracht, das nach dem D. R.-P. 81391 auf folgende Weise hergestellt wird: Defibriniertes und vom Serum befreites Blut wird unter Zusatz von Wasser, Alkohol und stark verdünnter Kreosotlösung eingedampft. Das Kreosot soll im Vakuum bei 55—60° zu entfernen sein. Infolge dieser Behandlung zerfällt die Hippursäure in Glykokoll und Benzoësäure, der Harnstoff wird zersetzt.

1) Monatsh. f. Chem. 1903, VI; d. Pharm. Ztg. 1903, 902.
2) Farmaz. Journ. 1903, 174; d. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 99.

Die Benzoësäure verflüssigt sich beim Eindampfen. Hierzu bemerkt Verf., daß die Hippursäure durch Einwirkung schwacher Kreosotlösung nicht zerfällt und der Harnstoff nicht zersetzt wird. Diese Reaktionen können nur bei höherer Temperatur und bei Einwirkung starker Säuren und Fermente erfolgen. Auch dürfte die Benzoësäure infolge der Alkalität des Blutes nicht frei sein und daher zurückgehalten werden. Kreosot wird augenscheinlich nicht verwendet, da es sich bei der Temperatur nicht verflüchtigen könnte und sich durch seinen Geschmack bemerkbar machen müßte. Angeführt werden Analysen des Hämatogen-Hommel, in dem 0,05 (0,06) % Eisen gefunden wurden. Nach Hüfner und Jacquet enthält Rinder-Hämoglobin 0,336 % Eisen. Da nach den erwähnten Angaben das Hämatogen 70 % Hämoglobin entsprechen müßte, aber nur 0,06 % Eisen enthält, wird ein tatsächlicher Gehalt von 14,9 % Hämoglobin berechnet. Ein Präparat, das 70 % Hämoglobin und 30 % Zusätze enthält, müßte eine dicke Masse, aber keine Flüssigkeit geben. Daher erscheint das Hämatogen als eine wässerige Lösung von unreinem Hämoglobin, in dem die schädlichen Bestandteile nach Möglichkeit abgeschieden sind. — Verf. beschreibt ferner die Bedingungen, welche bei der Darstellung von Blutpräparaten innegehalten werden müssen und gibt an: Defibriniertes Blut wird zentrifugiert, 1 Teil Blutkuchen mit 2 Teilen Wasser vermischt und mit 1/2 Volumen Äther ausgeschüttelt und diese Operation wiederholt. Die durch nochmaliges Zentrifugieren gereinigte Lösung wird in versilbertem Vakuum eingedampft, anfangs ohne Erwärmen, darauf bei 30—40° bis zum Sirup eingedickt und dann bis 60° erhitzt. 70 Teile dieser Flüssigkeit werden mit 10 Teilen Kognak und 20 Teilen Glyzerin versetzt. Ein solches Präparat enthält 0,66 % Salze, 22,8 % Protein, 0,076 % Eisen. Vor der Benutzung von Eisengefäßen wird gewarnt, da Blut Eisen löst, obgleich sich das Präparat im Aussehen nicht verändert. — Haematogenum siccum wird in der Weise bereitet, daß das flüssige Präparat im Vakuumschrank auf Glasplatten getrocknet wird, es enthält dann 0,336 % Eisen, auf Eisenblech eingedampft aber 0,757 %.

Prüfung von Hämaglobin. Die verschiedenen Handelssorten von Hämaglobin und Hämatogen rechtfertigen eine Untersuchung derselben auf den tatsächlichen Hämaglobingehalt. Der von den Fabrikanten angegebene Gehalt an Eiweiß ist in keiner Weise maßgebend, da ja gerade die Verunreinigung des Hämaglobins das billige und unwirksame Serumeiweiß ist. Zur Prüfung auf den tatsächlichen Gehalt an reinem Hämoglobin löst man eine abgewogene Menge in lauwarmem Wasser und fällt aus dieser Lösung das Hämoglobin durch Sättigen mit Ammoniumsulfat. Der Niederschlag wird eingeäschert und in der Asche das Eisen jodometrisch bestimmt. Zur Umrechnung des Eisengehaltes in Hämoglobin benutzt man die Zinnofskische Hämoglobinzahl, nach welcher chemisch reines Hämoglobin 0,3345 % Eisen enthält. Diese Bestimmung ist bei den diversen Handelssorten Hämoglobin entschieden

angebracht, da dieselben im Äußeren und in der Lösung überhaupt kaum zu unterscheiden sind. Und doch enthalten einige nur 30, 40—60 % chemisch reines Hämoglobin, während der Rest aus Serumeiweiß besteht[1]).

Optische Aktivität des Hämaglobins und des Globins; von A. Gamgee und C. Hill[2]). Alle bisher veröffentlichten Beobachtungen über das optische Drehungsvermögen der Eiweißkörper zeigen, daß diese linksdrehend sind. Hämoglobin dagegen ist, wie die Verff. gefunden haben, rechtsdrehend. Ebenso zeigen Oxyhämoglobin und Kohlenoxyd-Hämoglobin die gleiche Drehung. Dagegen ist das zur Klasse der Histone gehörige Spaltungsprodukt des Hämoglobins, das Globin, linksdrehend.

Hämatinogen; von Ernst Freund[3]). Der Hämoglobin- und Eisengehalt des Blutes gehen einander nicht parallel, es muß also im Blute außer dem Hämoglobineisen noch Eisen in anderer Form gebunden sein. Nach fortgesetztem Ausziehen des Blutes mit salzsäurehaltigem 60%igem Alkohol blieb bei den Versuchen des Verf. ein Rückstand zurück, der sich in alkalischen Flüssigkeiten mit rotbrauner Farbe löste. Die Lösung gab keine Eisen- und auch keine Spektralreaktion, sie zeigte aber die Hämochromogenreaktion und in der Asche fanden sich beträchtliche Mengen Eisen. Durch verdauende Fermente wird der Körper in eine hämatinartige und in eine nucleoartige Substanz gespalten. Verf. nennt den neuen Körper Hämatinogen.

Darstellung und Konstitution des Histidins; von Sigmund Fränkel[4]). Die bisher zur Darstellung des Histidins angewandten Methoden liefern nach Untersuchungen des Verf. nur unbefriedigende Resultate. Eine gute Ausbeute lieferte aber folgende Methode: 5 kg Hämoglobin wurden mit 15 l rauchender Salzsäure 12 Stunden lang gekocht und darauf wurde in die heiße Flüssigkeit ebenso lange überhitzter Wasserdampf eingeleitet, um die Salzsäure möglichst zu verjagen. Die darauf eingedampfte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge neutralisiert, mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht und mit 1 kg Tierkohle zur Entfärbung gekocht. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde mit einer Lösung von 6 kg Quecksilberchlorid in Alkohol gefällt, wobei die Reaktion mit Natriumkarbonat alkalisch gehalten wurde. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde noch soviel Natriumkarbonat beigefügt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der durch Dekantieren gewaschene Niederschlag von Histidinquecksilber wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedampft, wobei sich Chlornatrium ausschied. Die von letzteren getrennte sirupdicke Lösung wurde mit Äther geschüttelt, wobei sich Histidinchlorhydrat kristallinisch abschied. Die Ausbeute betrug 180 g. Das freie Histidin wurde aus dem Chlorhydrat durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Silberkarbonat und Eindampfen des Filtrates in großen

1) Pharm. Ztg. 1903, 804. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 913.
3) Klin. ther. Wochenschr. 1903, 789. 4) Monatsh. f. Chem. 1903, 229.

Kristallen erhalten. Die Analysen ergaben die Formel $C_6H_9N_3O_2$ und für das Chlorhydrat die Formel $C_6H_9N_3O_2 . HCl + H_2O$.

Die nähere Untersuchung des Histidins ergab für dasselbe als Konstitutionsformel $NH_2 . C_5H_6N_2 . COOH$, eine Amidokarbonsäure des Histins $C_5H_8N_2$. Für die Struktur kommen die beiden folgenden Formeln in Betracht:

```
          I                                  II
HN — CH₂                           HN — CH₂
 |     |                             |     |
HC    C . CH₂ . NH₂              CH₃ . C    C . NH₂
 ‖     |                             ‖     |
 N — C . COOH                        N — C . COOH.
```

Osseomucoid, ein Bestandteil der Knochen, wird auf folgende Weise erhalten. Knochen werden von allem anhängenden Fett gereinigt, dann wiederholt auf einige Stunden in 0,2—0,5%ige Salzsäure gelegt, um alsdann immer wieder mit einem scharfen Messer abgeschabt zu werden, bis die von den organischen Stoffen befreiten Knochen in Schnitzel verwandelt sind. Die Schnitzel werden nun mit halbgesättigtem Kalkwasser (Kalkwasser von vorschriftsmäßiger Stärke und Wasser gleiche Teile) behandelt. Nach dem Filtrieren der erhaltenen Flüssigkeit säuert man dieselbe mit 0,2%iger Salzsäure an und erhält einen flockigen, voluminösen Niederschlag, der die Eigenschaften eines Proteïds besitzt[1]).

Darstellung von Formaldehydverbindungen der Nucleïnsäuren und deren phosphorsäurehaltigen Abbauprodukten. Es wurde gefunden, daß die Nucleïnsäuren (sowohl animalischen, als auch vegetabilischen Ursprungs), sowie deren phosphorsäurehaltige Abbauprodukte, wie z. B. Nucleothyminsäure und Thyminsäure die Eigenschaft besitzen, sich direkt mit Formaldehyd zu verbinden. Die so erhältlichen neuen Körper bilden gelblich weiße bis braune, unzersetzt haltbare Pulver, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. Die wässerigen Lösungen sind in der Kälte ebenfalls beständig, sie spalten jedoch beim Erwärmen auf dem Wasserbade Formaldehyd ab. Dadurch, daß der Formaldehyd in diesen Präparaten relativ locker gebunden ist, kann er im Organismus leicht seine Wirkung entfalten. Beispielsweise werden 50 g nucleïnsaures Natrium, z. B. aus Heringssperma, in 250 ccm Wasser gelöst, 25 ccm 40%iger wässeriger Formaldehydlösung hinzugefügt und die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Alkohol gefällt, mit absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis aller überschüssiger Formaldehyd entfernt ist und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. D. R.-P. 139907. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld[2]).

Klassifikationsversuch der wichtigsten zur Zeit bekannten Enzyme von H. Kunz-Krause[3]).

1) Pharm. Journ. 1903, 1. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 226.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 12 u. 18.

Die Verseifbarkeit einiger Säure-Imide (Diamide) und Aminsäuren durch Fermente; von M. Gonnermann[1]).

Über die Identität der anaëroben Atmung und der alkoholischen Gärung und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus der Zelle der höheren Pflanzen und Tiere; von Stoklasa[2]).

Fermentative Vorgänge im keimenden Samen; von Th. Bokorny[3]).

Die Bedeutung der Enzyme im Hefenleben; von M. Delbrück[4]).

Über fermentative Fettspaltung; von W. Cronstein[5]).

Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette, Öle und Ester; von K. Braun und E. C. Behrendt[6]). In Fortsetzung früherer Versuche wurde die Spaltungskraft des Rizins und der des Abrins verglichen, und zwar in Bezug auf Lanolin, Carnaubawachs und einige Ester. Dabei ergab sich, daß die Spaltungskraft des Abrins meist stärker ist, als die des Rizins. Emulsin vermag Fette nur in ganz geringem Masse zu spalten, ebenso Amygdalin, dagegen erhält man mit Myrosin höhere Zahlen. Als Material für Myrosin wurden Blüten und Stengel von Cheirantus Cheiri benutzt. Mit Crotonsamen wurde keine Spaltung erzielt. Geringe Quantitäten von Quecksilber-, Kupfer- und Eisensalzen, ebenso Alkohol und alkohaltige Lösungen wirken der fermentativen Fettspaltung entgegen, Magnesiumsalze, Alkaliverbindungen und Wolframderivate üben dagegen keinen Einfluß aus.

Einwirkung der löslichen Enzyme und der Oberhefe auf die Gentiobiose, Bemerkungen über die Konstitution der Gentianose; von Em. Bourquelot und H. Hérissey[7]). Die Gentiobiose wird durch Aspergillusflüssigkeit glatt in 2 Mol. Glukose gespalten. Invertin wirkt auf die Biose nicht ein, ebenso Bierhefe, welche die Gentianose bekanntlich unvollständig vergärt. Durch Emulsin, welches auf Gentianose ohne Wirkung ist, wird die Gentiobiose dagegen rasch und vollständig gespalten. Durch diese Inaktivität der Bierhefe gegenüber der Gentiobiose ist ein bequemer Weg zur Isolierung der Gentiobiose aus dem Produkt der unvollständigen Hydrolyse der Gentianose gegeben. Aus dem vorstehend geschilderten Verhalten der löslichen Enzyme gegenüber der Gentiobiose kann bezüglich der Konstitution der Gentianose folgendes geschlossen werden. Nur diejenigen Polysaccharide (Raffinose, Saccharose, Gentianose, Manneotetrose), welche 1 Mol. Lävulose in der gleichen Form wie Saccharose an 1 Mol. Glukose gebunden enthalten, werden von Invertin und zwar unter Abspaltung der Lävulose angegriffen. Zur vollständigen Hydrolyse der Gentianose (und wohl der Polysaccharide im allgemeinen) sind mehrere Enzyme notwendig.

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 192, 200, 209. 2) Vortrag gehalten auf dem V. intern. Kongreß f. angew. Chem., Berlin 1903; d. Pharm. Centralh. 1903, 393. 3) Pharm. Centralh. 1903, 488. 4) Wochenschr. f. Brauerei, XX. Jahrg., No. 7; d. Pharm. Ztg. 1903, 172. 5) Pharm. Centralh. 1903, 265. 6) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 1900. 7) Compt. rend. 135, 399.

Im vorliegenden Fall sind 2 Enzyme erforderlich, z. B. Invertin und Emulsin. Die beiden Enzyme wirken übrigens nicht gleichzeitig auf die Gentianose ein, vielmehr muß das Invertin vor dem Emulsin in Aktion treten, was sich aus dem Umstande ergibt, daß das Emulsin wohl die Biose hydrolysiert, auf die Triose aber nicht einzuwirken vermag.

Über Enzyme bei Spaltpilzgärungen berichteten E. Buchner und Meisenheimer[1]). Nachdem die alkoholische Gärung des Zuckers durch Hefezellen als Wirkung eines von den Organismen produzierten Enzymes erkannt war, lag die Vermutung nahe, daß es sich auch bei den Bakteriengärungen um das Auftreten ähnlicher, von der Lebenstätigkeit abtrennbarer Stoffe handelt. Den Beweis hierfür konnten die Verf. jetzt bezüglich der Milchsäure- und Essig-Gärung führen. Das von Buchner in Gemeinschaft mit Albert und Rapp ausgearbeitete Verfahren gestattet es, durch Eintragen in Aceton die Hefe zu töten, ohne die Enzyme zu vernichten. Chemisch sind die beiden Vorgänge außerordentlich verschieden: bei der Milchsäuregärung zerfällt der Traubenzucker in zwei Moleküle Milchsäure, eine Zersetzung, die der Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nahesteht. Bei der Essiggärung wird Äthylalkohol unter Luftzutritt oxydiert, ein Vorgang, der an die Atmungserscheinungen erinnert. Es ist bemerkenswert, daß die Organismen zwei so sehr verschiedene Prozesse mit Hilfe von Enzymen bewerkstelligen. Zur Milchsäuregärung diente den Verff. Bacillus Delbrücki, für die Essiggärung wurden Bier-Bakterien benutzt.

Gerinnungsenzyme. Fr. Weiß[2]) beobachtete, daß Milch, wenn man zu 25 ccm derselben 10—20 ccm eines ungekochten Malzauszuges zusetzte, sowohl schon bei gewöhnlicher Wärme, als auch bei einer solchen von 50° koagulierte, was bei einem gekochten Auszuge nicht der Fall ist. Hierauf aufmerksam wurde er durch die Erscheinung, daß sich bei der Einwirkung von Malzferment auf Kleber stets ein Gerinnsel bald nach dem Zusatze des Malzauszuges bildete. Nach Green wird noch heute der Saft des Labkrautes (Galium verum), dessen Eigenschaft in dieser Beziehung schon seit dem 16. Jahrhundert bekannt ist, zur Milchgerinung verwendet. Ein anderes Labferment fand Baginsky in den Artischocken (Carica papaya), Green im Ricinussamen. Letzteres läßt sich durch verdünnte Säuren aktivieren.

Über die Farbenreaktionen der Diastase; von Neumann-Wender[3]).

Diastase absoluta (1 : 300). Die absolute Diastase ist ein aus dem Weizen- und Gerstenmalz gewonnenes Ferment, das ein gelbweißes bis braungelbes, amorphes in Wasser lösliches Pulver bildet. Das Stärkelösungsmittel des Präparates beträgt 1 : 300. Die Dia-

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 634. 2) Pharm. Post 1902, 525.
3) Vortrag gehalten auf dem V. intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 471.

stase ist bei Insuffizienz der Verdauungskraft des Mundspeichels empfohlen worden [1]).

Zur Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit enzymhaltiger Präparate veröffentlichte Pollak [2]) ein Verfahren. Dazu wird ein 3%iger Stärkekleister aus reinster Arrowrootstärke mit möglichst konstantem Wassergehalte verwendet, da diese Sorte bezüglich der Verkleisterungstemperatur und Angreifbarkeit in der Mitte der Reihe der verschiedenen Stärkesorten steht. Man reibt die Stärke mit kaltem Wasser an, gießt sie unter Umrühren in kochendes Wasser, erhitzt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und füllt dann auf 300 ccm auf. Von diesem Kleister werden 50 ccm auf 40° C. im Wasserbade erwärmt, 10 ccm einer 2%igen Lösung des betr. Extraktes hinzugetan und konstant auf 37,6° C. erhalten. Nach kurzer Zeit verflüssigt sich der Kleister im Kölbchen und nun prüft man mit Jodlösung, indem man dem Extrakte Tropfen entnimmt, bis man eine rein braune Färbung erhält. Man bestimmt die Zeit in Minuten von der Zugabe des Extraktes bis zu diesem Punkte. Nun werden zu den übrigen 250 ccm des Kleisters nach dem Erwärmen auf 40° C. soviel ccm der zu prüfenden Extraktlösung zugesetzt, als der Vorversuch Minuten gedauert hat und die Flüssigkeit genau 30 Minuten auf 37,6° C. im Wasserbade erhalten. Dann unterbricht man die Wirkung durch Zugabe von etwa 3 ccm 10%iger Kalilauge, kühlt auf Zimmertemperatur ab und füllt zu 300 ccm auf. Nun werden 50 ccm Fehlingscher Lösung in einem Erlenmeyerschen Kolben zum Kochen gebracht und dazu aus einer Bürette soviel Zuckerlösung zufließen gelassen, bis eben alles Kupfer reduziert wird. Man macht eine Doppelbestimmung und beendet die eine, wenn die Flüssigkeit farblos, die andere, wenn sie schwachgelb ist und nimmt das Mittel. Schließlich prüft man die Flüssigkeit nach dem Filtrieren noch auf Kupfer durch Ferrocyankalium. Die empirisch gefundene Vorprobe gibt in normalen Präparaten die richtigen Konzentrationsverhältnisse für die Maltosebestimmung; ist aber die Enzymwirkung durch Einwirkung zu hoher Temperatur oder von Säuren verändert, so werden die Ergebnisse falsche. Bei Feststellung des Resultates muß man noch die bereits vorher im Extrakt vorhandene Zuckermenge abziehen, die man ebenfalls durch Titration von 50 ccm Fehlingscher Lösung mit der 2%igen Extraktlösung feststellt. Zur Bestimmung der Wirksamkeit von Malz und anderen festen Stoffen bereitet man sich einen 10%igen Aufguß, indem man 25 g Feinmehl mit 250 ccm Wasser 30 Minuten lang bei 30° C. maischt und abfiltriert.

Über die Wirkung von Emulsin und anderen Fermenten auf Säuren und Salze; von M. Slimmer [3]). Im Gegensatz zu Kastle, der behauptet hatte, ionisierbare Substanzen würden nicht durch

1) E. Mercks Bericht über das Jahr 1902.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 729.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 35, 4160.

Fermente gespalten, führte Verf. einige Beispiele aus der Literatur und ferner eigne Versuche an, die ein entgegengesetzes Resultat ergaben. So wird Amygdalinsäure und ihr Natriumsalz durch Emulsin in Glukose und Mandelsäure zerlegt, die Glukomandelsäure durch Hefeauszug gespalten, die Glukovanillinsäure durch Emulsin, durch dasselbe Ferment auch die Glukosalicylsäure gespalten.

Über das Vorkommen von Invertase in Pflanzen; von J. H. Kastle und M. E. Clark[1]). Neunzehn Pflanzenarten, zu vierzehn Gattungen gehörend, wurden untersucht. Die Resultate sind ausführlich tabuliert. Danach ist Invertase sehr verbreitet und findet sich in den Organen regelmäßiger als die Diastase. Man könnte erwarten, in der Artischoke und in der Kartoffel größere Mengen Inulase bezw. Diastase (da Inulin und Stärke die resp. Reservematerialien bilden) vorzufinden. Trotzdem diese Fermente vorhanden sind, scheint die Invertase eine vorwiegende Stelle einzunehmen, d. i. die Gewebe dieser Pflanzen hydrolisieren den Rohrzucker viel leichter als Inulin oder Stärke. Invertase findet sich ebenfalls in solchen Pflanzen, in denen Rohrzucker nicht als Reservematerial aufgespeichert ist. Verff. sind der Ansicht, daß die komplizierten Kohlenhydrate in den Pflanzen vom Rohrzucker abstammen.

Über die Wirkung von Alkohol und Säuren auf das Invertin der Hefe veröffentlichte Bokorny[2]) eine Studie, aus der hervorgeht, daß das Invertin durch dreitägige Behandlung mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig von seiner Wirkung einbüßt, während das Inversionsvermögen fast ganz aufhört, wenn der Alkohol bei 45° C. einwirkt. In frischer Preßhefe, die 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in 5%iger Formaldehydlösung aufbewahrt worden war, war das Inversionsvermögen eher noch gesteigert, während andere Enzyme gegen Formaldehyd sehr empfindlich sind. Durch Einwirkung des Formaldehyds bei 45° C. wurde die Inversionswirkung völlig zerstört. Wurde trockene Preßhefe in einem Überschuß von 0,25%iger Oxalsäure 2 Tage belassen und dann, nach dem Abgießen der Säure, in Rohrzuckerlösung verbracht, so zeigte sie gleichfalls hohes Inversionsvermögen. Die entgegenstehenden Erfahrungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß sie die Säure während der bei 50° C. durchgeführten Inversion zusetzten. Auch 5%ige Oxalsäurelösung ergab kein anderes Resultat. Weiter wurden Versuche mit 0,1—0,25 und 0,5%iger Flußsäurelösungen angestellt, die nur geringe Verminderungen der Inversionskraft ergaben, sodaß die Flußsäure bei den in der Gärungstechnik angewendeten Konzentrationen die invertierende Kraft der Hefe nicht schädigt, womit aber nicht bewiesen ist, daß andere Funktionen darunter leiden. Zum Beispiel fand Verf., daß auch 2%ige Essigsäure und 2%ige Milchsäure in

---

1) Amer. Chem. Journ., Bd. 30, 422; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Chem.-Ztg. 1902, 701.

zweitägiger Einwirkung an dem Inversionsvermögen nichts ändert, während das Gärungsvermögen der Hefe bereits durch 1 %ige Essigsäure in einigen Tagen vernichtet wird.

M. Javillier[1]) machte *das Labferment in Pflanzen* zum Gegenstande einer Untersuchung. Er fand dieses Ferment sehr verbreitet in der Pflanzenwelt; der Nachweis gelang ihm in folgenden Pflanzen: Anthriscus vulgaris L., Capsella Burs. Pastor. Moench., Ranunculus bulbosus L., Lamium hybridum Vill., Philadelphus coronarius L., Plantago lanceolata L., Geranium molle L., Medicago lupulina L., Lamium amplexicaule L., Euphorbia Lathyris L., Apium petroselinum L., Humulus Lupulus L., Borrago officinalis L., Acer platanoïdes L., Delphinium Consolida L., Digitalis purpurea L., Amygdalus communis L.

Myrosindarstellung. Myrosin stellt man in der Weise dar, daß grobgepulverter, weißer Senfsamen geringe Zeit mit kaltem Wasser unter mäßigem Umrühren digeriert wird, worauf man das Ungelöste abfiltriert und das Filtrat solange mit konzentriertem Alkohol versetzt, als die Flüssigkeit noch getrübt wird. Der durch den Alkoholzusatz entstandene weiße, eiweißartige Niederschlag wird auf dem Filter mit konzentriertem Alkohol ausgewaschen und darauf ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Das so erhaltene, gelblich aussehende Myrosinpulver löst sich teilweise in Wasser und entwickelt mit myronsaurem Kalium Senföl[2]).

Das Vorkommen von Oxydasen in Zuckerrüben und Erbsenkeimlingen. Reinke[3]) machte Mitteilungen über in seinem Institut von Scheel ausgeführte Untersuchungen von Oxydasen, die sich in den Zuckerrüben und in Erbsenkeimlingen finden. Rüben geben direkt mit Guajaktinktur die Oxydasenreaktion; weit intensiver fällt die Blaufärbung jedoch aus, wenn man Wasserstoffoxyd hinzufügt. So gaben 10 g zerriebene Zuckerrüben mit 10 ccm Wasserstoffperoxydlösung (von 1,8 % Gehalt) und 40 ccm Wasser in einer Minute 12 ccm Sauerstoff, der durch das Sauerstoff aus dem Wasserstoffperoxyd frei machende Ferment der Rüben abgespalten wurde. Nach einer Stunde betrug die abgeschiedene Sauerstoffmenge 62 ccm, womit das Höchstmaß erreicht war. Es gelang indessen nicht, das Ferment zu isolieren; durch anhaltendes Erwärmen oberhalb 42° C. trat Unwirksamkeit des Fermentes ein. Der Preßsaft von zerriebenen Erbsenkeimlingen zeigte ebenfalls sofort Blaufärbung mit Guajakholztinktur (es ist nötig, daß die Tinktur mindestens 6 Wochen alt sei), die sich gleichfalls nach Hinzufügen von Wasserstoffperoxyd noch wesentlich steigerte. Es gelang hier, das Ferment mit Alkohol zu fällen, mit Glyzerin aufgenommen, bläute es sich schwach, mit Guajaktinktur aber lebhaft nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Der Preßsaft der Erbsenkeimlinge, wie der von Zuckerrüben wurde außerdem mit Glyzerin und toluolhal-

---

1) Bull. scienc. pharmacol. 1902, 163. 2) Pharm. Centralh. 1903, 260.
3) Vortrag geh. auf der Naturforscherversammlung zu Kassel 1903; d. Pharm. Centralh. 1903, 97.

tigem Wasser versetzt, letzteres um Bakterien fern zu halten. Aus dem Preßsaft wurde alle Kohlensäure verjagt, indem man anhaltend Luft durchleitete. Nach 12 Stunden hatten sich im Preßsaft von 50 g Erbsenkeimlingen 16—36 mg Kohlensäure gebildet, dieselbe entstand allein unter Mithilfe der Oxydase, die auf den Traubenzucker oder eine andere in den Erbsenkeimlingen enthaltene oxydierbare Substanz einwirkte. Es war hierbei die Mitwirkung von Bakterien oder Hefen ebenso ausgeschlossen, wie die des lebenden Protoplasmas der Zellen der Keimlinge.

Die verdauende Kraft von käuflichen Pepsin; von M. Dechan [1]). Die üblichen Methoden zur Bestimmung des Digestionswertes von Pepsin geben meist keinen Aufschluß über die Menge der gebildeten Albuminosen oder Peptone, so wichtig auch die Ermittelung derselben in therapeutischem wie in pharmazeutischem Interesse ist. Denn der Wert des Pepsins hängt nicht allein von der lösenden Wirkung desselben auf Eiweißkörper, sondern vielmehr von der Menge der hierbei gebildeten diffundierbaren Peptone ab. Der Verdauungsprozeß ist im allgemeinen als eine Reihe von »Hydrationsreaktionen« aufzufassen, wobei unlösliche Proteïde teils löslich, aber nicht diffundierbar, teils löslich und diffundierbar gemacht werden. Diese hydrolytischen Veränderungen der Eiweißkörper bestehen in der Bildung von: 1. Parapepton, Acidalbumin oder Syntonin — nicht diffundierbar; 2. Proteosen (Albuminose, Globulose, Vitellose Gelatose u. a.) — sehr schwer diffundierend; 3. Peptonen, den Endprodukten der Pepsin- oder Magenverdauung — leicht diffundierend. Die hydrolytische oder verdauende Kraft von Pepsin entspricht daher der Menpe Pepton, welche eine bestimmte Menge Pepsin zu bilden vermag. Um diese Menge zu ermitteln, verfährt der Verf. nach folgender Methode: Es wird eine Pepsinlösung bereitet, welche in 125 ccm 0,2 % HCl und 0,005 g Pepsin enthält. Das Eiweiß wird aus Hühnereiern auf bekannte Weise gewonnen und in demselben Albumin-, Wasser- und Aschengehalt bestimmt. Das vom Verf. benutzte Präparat enthielt 13,2 % Albumin, 86,0 % Wasser und 0,8 % Asche. In eine Arzneiflasche von etwa 250 ccm Inhalt bringt man 12,5 g von dem koagulierten und durch ein Sieb geschlagenen Eiweiß und fügt 125 ccm der Pepsinlösung hinzu. Man hält die Mischung sechs Stunden lang auf einer Temperatur von 40,5° C.; alle halbe Stunden schüttelt man kräftig um. Dann stellt man die Flasche eine halbe Stunde lang in ein siedendes Wasserbad. Nach dem Absetzen (am anderen Tage) gießt man die überstehende Flüssigkeit klar ab, bringt den ungelösten Rückstand auf ein tariertes Filter, trocknet bei 100° C., wägt und berechnet die gefundene Menge des Nichtgelösten auf die ursprüngliche Menge Albumin. Die Flüssigkeit neutralisiert man annähernd mit $n/_1$-Kalilauge, um das Acidalbumin abzuscheiden. Man läßt einige Stunden absetzen, gießt klar ab, sammelt den Rückstand auf einem gewogenen Filter, trocknet, wägt und verfährt weiter wie

1) Pharm. Journ. 1903, 379.

oben. Das Filtrat vom Acidalbumin sättigt man mit Zinksulfat, setzt zwei Stunden lang bei Seite, gießt klar ab, den Rückstand bringt man auf ein (nicht gewogenes) Filter, wäscht denselben dreimal mit einer gesättigten Zinksulfatlösung aus und läßt ihn an der Luft trocknen. Das Fitrat wird mit Bromwasser versetzt, das Abgeschiedene wird ebenfalls auf einem nicht gewogenen Filter gesammelt und an der Luft getrocknet. Man hat auf diese Weise eine Trennung von ungelöstem Albumin, von Albuminosen und Pepton erreicht. Letztere werden durch Ermittelung des Stickstoffgehaltes der durch Zinksulfat und Bromwasser erhaltenen Niederschläge nach Kjeldahl und Multiplikation der gefundenen Menge mit 6,25 bestimmt. Der Verf. gewann bei der Untersuchung von neun Pepsinproben folgende Ergebnisse:

Nummer:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
ungelöstes Albumin:	45,0	2,5	20,7	57,5	58,5	50,5	3,2	3,2	3,1
Acidalbumin:	35,4	58,0	3,0	26,0	26,1	30,0	56,6	53,5	57,8
Albuminosen:	9,1	14,8	11,5	5,6	7,0	8,5	14,8	13,7	14,5
Peptone:	9,2	13,6	16,8	9,6	7,0	9,6	23,9	28,5	23,1

Über die Verdauung des Kaseïns durch Pepsinsalzsäure und Pankreasferment; von E. Fischer und E. Abderhalden [1]). Bei der Verdauung des Kaseïns durch Pankreatin entsteht, wie die Verff. früher gezeigt haben, ein polypeptidartiger Stoff, der bei der totalen Hydrolyse durch Säuren reichliche Mengen von α-Pyrrolidinkarbonsäure liefert. In der Verdauungsflüssigkeit selbst war die genannte Aminosäure mit den bisher gebräuchlichen Methoden nicht nachweisbar. Es blieb deshalb unentschieden, ob die α-Pyrrolidinkarbonsäure bei der enzymatischen Spaltung der Proteïnstoffe gebildet wird. Nun ist es den Verff. gelungen, die genannte zyklische Aminosäure direkt aus der Verdauungsflüssigkeit zu isolieren, und zwar bei der Verdauung von Kaseïn (Hammarsten) mit Pepsin (Grübler) in 0,3%iger Salzsäure. Bedeutend grössere Mengen freier α-Pyrrolidinkarbonsäure konnten aus der Verdauungsflüssigkeit isoliert werden, wenn der Pepsinsalzsäureverdauung eine Pankreatinverdauung nachfolgte. Sowohl bei ersterem Versuche, als auch bei dem eben angeführten, konnte mit Hilfe der Phosphorwolframsäurefällung, wie früher beschrieben, ein polypeptidartiger Körper isoliert werden. Die α-Pyrrolidinkarbonsäure wurde auf folgende Weise nachgewiesen. Das Verdauungsgemisch wurde filtriert, im Vakuum eingeengt und wiederholt mit Alkohol gefällt. Der letzte Alkoholauszug wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die Lösung mit Quecksilbersulfat in 5%iger Schwefelsäure gefällt. Vom Niederschlage wurde abfiltriert, im Fitrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und die Schwefelsäure mit Baryt quantitativ entfernt. Aus der eingedampften und in Alkohol aufgenommenen Lösung wurde die α-Pyrrolidinkarbonsäure als Kupfersalz isoliert. Das sowohl bei reiner Pankreatinverdauung als bei der Pepsinsalzsäure- sowie auch bei der kombinierten

1) Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 40, H. 3; d. Biochem. Centralbl. 1903.

Pepsinsalzsäure-Pankreatin-Verdauung isolierte Polypeptid fällt mit Phosphorwolframsäure. Mit Alkohol gibt es einen weißen, flockigen Niederschlag, der nach Entfernung des Alkohols alsbald zerfließt. Bei wiederholter Umfällung aus wässeriger Lösung mit Alkohol wird es zunächst teigig und schließlich fest. Rotes Lackmuspapier wird gebläut. Auf Curcumapapier und Phenolphtaleïn wirkt das Polypeptid nicht ein. Mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung erfolgt leicht rötlich-violette Färbung, welche bei weiterem Zusatz von Kupfersalzlösung rasch in blau umschlägt. Die wässerige Lösung wird mit Tannin gefällt. Mit Platinchlorid und Alkohol fällt ein leicht gelblich gefärbter Niederschlag, welcher bei weiterem Alkoholzusatz körnig wird. Das analog dargestellte Goldsalz wird aus der wässerigen Lösung mit Alkohol nicht gefällt. Mit Eisenchlorid tritt auch nach Zusatz von Ammonsulfat keine Fällung ein. Chromsäure, Ferrocyankalium und Essigsäure fällen das Polypeptid auch nicht. Quecksilberchlorid gibt einen dicken weißen Niederschlag, der beim Kochen mit viel Wasser nicht ganz verschwindet. Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich 1. daß die α-Pyrrolidinkarbonsäure ebenso wie die gewöhnlichen Aminosäuren mit Sicherheit als Bestandteil des Proteïnmoleküls betrachtet werden darf, 2. daß bei der kombinierten Wirkung der Pepsinsalzsäure und Pankreatin eine stärkere Hydrolyse eintritt, als beim Pankreatin allein.

Ein Trypsingehalt der Pepsine des Handels wurde von Bourquelot und Hérissey[1]) vielfach festgestellt. Verff. fanden, daß das Pepsin in neutralem Medium das bereits durch Säuren modifizierte Fibrin nicht zu peptonisieren vermag. Viele Handelspepsine vermögen aber derartig verändertes Fibrin zu peptonisieren. Diese Einwirkung läßt sich auf einen Gehalt von Trypsin zurückführen, eine Tatsache, die sich durch die Verdauungsversuche feststellen ließ. Bestätigt wurde diese Tatsache durch die von Harlay angegebene Reaktion, welche darauf beruht, daß alle neutralisierten Flüssigkeiten der peptischen Verdauung mit Tyrosinase sich grün färben, während die von der tryptischen Verdauung herrührenden Flüssigkeiten sich braunschwarz färben. Verff. sind der Meinung, daß der Trypsingehalt der Handelspepsine von dem Blut herrührt, welches bei der Bereitung aus der Magenschleimhaut sich nicht völlig beseitigen läßt. Auf diesen Trypsingehalt ist auch die freiwillige Verdauung des koagulierten und bei Gegenwart eines Antiseptikums aufbewahrten Fibrins zurückzuführen.

Die verschiedenen Organe des Tierkörpers enthalten ein der Zymase analoges, gärungserregendes Enzym. Zur Feststellung dieser Tatsache wurden die zu den Versuchen bestimmten Organe in einer $^1/_2$ % igen Sublimatlösung sterilisiert, mit sterilisiertem Wasser gewaschen und hierauf in eben solches Wasser getaucht. Bei hinreichender Gegenwart von Glukose und bei Abwesenheit von Sauer-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, XVII, No. 4.
2) Österr. Chem.-Ztg. 1903, No. 13; d. Pharm. Ztg. 1903, 541.

stoff riefen die Organe durch ihre anaerobe Atmung einen Gärungsprozeß hervor. Taucht man z. B. unter allen Kautelen der Asepsis in eine 2—5%ige sterilisierte Glukoselösung ein Herz, eine Leber, ein Gehirn, eine Lunge, Pankreasdrüsen, Nieren oder Stücke Fleisch, und hält man die betreffenden Gefäße (d. h. den Raum über der Tauchflüssigkeit) in einer Wasserstoffatmosphäre, so zeigt sich bereits innerhalb 24 Stunden der Gärungsprozeß. Es war auch möglich, aus allen tierischen Organen ein Enzym zu isolieren, das alkoholische Gärung hervorrief, doch ist die Wirkung dieses Enzyms je nach dem Organ, aus dem es isoliert wurde, verschieden, ein Umstand, der für die Erklärung physiologischer Vorgänge im Tierkörper vielleicht von großem Wert ist.

Über das Vorkommen einer Kinase im Schlangengift; von C. Delezenne[1]). Verf. hat nachgewiesen, daß gewisse Mikroorganismen lösliche Enzyme abscheiden, welche in ihren Eigenschaften der Enterokinase gleichen. Wie das Ferment des Darmsaftes oder die leukocytäre Kinase vermögen diese Enzyme dem Eiweiß gegenüber völlig inaktiven Pankreassaft eine kräftige proteolytische Wirkung zu verleihen. Verf. hat nun gefunden, daß das Schlangengift, welches sich in mancher Beziehung den Toxinen und mikrobischen Diastasen nähert, ebenfalls sehr energische kinatische Eigenschaften besitzt, woraus gefolgert werden kann, daß das Schlangengift ein Enzym enthält, welches die gleichen Eigenschaften wie die Enterokinase, die leukocytäre Kinase und die mikrobischen Kinasen besitzt.

Die mikrobischen Kinasen. Ihre Wirkung auf das Verdauungsvermögen des Pankreassaftes gegenüber Eiweiß; von C. Delezenne[2]). Neueren Beobachtungen von Delezenne und Frouin zufolge vermag der Pankreassaft des Wirsungschen Kanales Eiweiß selbst nicht zu verdauen, erhält diese Eigenschaft indessen dadurch, daß ihm eine geringe Menge Darmsaft zugesetzt wird. Die gleiche Wirkung wird, wie Verf. jetzt gefunden hat, auch durch spontan in dem Pankreassaft entstehende oder durch Aussäen bestimmter Mikroben absichtlich hervorgerufene Kulturen erzielt. Es sind jedoch nicht etwa die Mikroben selbst, welche dem Pankreassaft diese Aktivität verleihen, sondern die von den Mikroben ausgeschiedenen, in ihrer Wirkung der Enterokinase gleichenden, löslichen Fermente. Eine derartige kinatische Wirkung äußern außer verschiedenen, in dem Pankreassaft spontan entwickelten Mikrokokken und Bazillen, z. B. der Bacillus subtilis, Bacillus mesentericus vulgatus, der Finkler-Priorsche Vibrio, die Flüggesche peptonisierende Mikrobe No. 7. Eine ähnliche Wirkung scheinen auch einige Toxine und Schlangengifte zu besitzen.

1) Compt. rend. 135, 328. 2) Ebenda 135, 252—55.

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie; von Svante Arrhenius[1]).

Über die Spezifizität der Eiweiß präzipitierenden Sera und deren Wertbestimmung für die Praxis; von A. Wassermann und Alb. Schütz[2]). Die Verff. haben für die Ausführung der biologischen Eiweißdifferenzierungsmethode ein bestimmtes Meßsystem ausgearbeitet. Um eine Maßeinheit zu gewinnen, verfahren sie folgendermaßen: Sie legten auf Leinewand Blutflecken an, indem sie stets je 0,1 ccm frischen defibrinierten Blutes von Menschen und von verschiedenen Tierarten in das Gewebe einsaugen und trocknen ließen. Zur Anstellung der Reaktion wurden stets zwei derartige, mehrere Tage oder Wochen alte Blutflecken, die mithin 2 × 0,1 ccm angetrockneten Blutes enthielten, in einer sterilen Petrischale in 2 × 5, also 10 ccm einer 0,85 %igen Kochsalzlösung aufgeweicht und solange ausgewaschen, bis die umgebende Flüssigkeit das Blut vollständig aus der Leinewand gesogen hatte; hierauf wurde die Lösung klar filtriert. 5 ccm dieser Lösung, die dem aus 0,1 ccm Blut extrahierten Eiweiß entsprachen, wurden alsdann mit verschiedenen Mengen des homologen präzipitierenden Serums versetzt, und die Reagensgläser eine Stunde lang in den Brutschrank bei 37° gestellt. Die Verff. nennen nun ein »einfach normales präzipitierendes Serum« oder ein »Normalpräzipitierungsserum« ein solches Serum, welches in der Menge von 1 ccm zu der oben beschriebenen Lösung (also zu 5 ccm 0,85 %iger Kochsalzlösung, in denen das in 0,1 ccm angetrockneten Blutes vorhandene Eiweiß enthalten ist) zugesetzt, nach 1 Stunde im Brutschrank bei 37° eine deutliche flockige Trübung ergibt, die sich dann später als Niederschlag absetzt. Ruft bereits 0,1 ccm des Serums die gleiche Wirkung hervor, so nennen sie ein solches Serum ein »zehnfaches Normalpräzipitierungsserum«, und löst eine Verdünnung von 1:100

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 1077. 2) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 192.

des Serums bereits die gleiche Reaktion aus, so ist dieses nach der Bezeichnung der Verff. ein »100fach normales Präzipitierungsserum«. Die in 1 ccm eines Normalpräzipitierungsserums enthaltene Menge von präzipitierender Substanz nennen sie eine »Präzipitierungseinheit«. Nach den bisherigen Erfahrungen der Verff. soll für die Praxis zwecks Erreichung eines klaren Ergebnisses die zu einem Versuche zugesetzte Menge ein bis zwei Präzipitierungseinheiten nicht überschreiten.

Einwirkung der Peroxyde und Oxydasen auf Toxine. Nach Mitteilung von Sieber[1]) zerstören Calciumbioxyd und Wasserstoffperoxyd die Toxine der Diphtheritis und des Tetanus, während die Oxydasen des Tier- und Pflanzenreiches die genannten Toxine neutralisieren. Die giftschützende Wirkung der Oxydase gegenüber den Toxinen ist bedeutend. Fällt die Guajakreaktion bei den Oxydasen positiv aus, so ist auch die zerstörende Wirkung des Giftes bei derselben vorhanden.

Ursprung und Beschaffenheit der Alexine; von R. Turro[2]). Als Alexine (Lysine, bakteriolytische Substanzen, Cytasen u. s. w.) bezeichnet man chemisch auf das Bakterienprotoplasma einwirkende Stoffe; dieses wird in eine amorphe, lösliche Masse umgewandelt. Der Auflösungsprozeß wird als Bakteriolyse bezeichnet. Die Alexine sind ein Produkt des Zellplasmas (Leber, Milzgewebe, Nieren-, Schilddrüsen-Epithel, weiße Blutkörperchen u. s. w.); sie kommen zur Wirkung nach vorangegangener Lösung in Wasser von physiologischem Salzgehalt. Die Eigenschaften der einzelnen Alexine unterscheiden sich je nach dem Zellplasma, das sie produziert; die einen sind für diese, die anderen für jene Bakterienspezies wirksam bezw. wirkungslos. Alexine wurden bisher experimentell nachgewiesen in der Schilddrüse, der Nebennierenkapsel, dem Nierengewebe, in den Lymphdrüsen, den Muskeln, in Leber und Milz, im Blutplasma, endlich im Eidotter nach vorangegangener Auflösung im Eiweiß. Vom chemischen Standpunkte aus sind die Alexine als Enzyme zu betrachten, welche mittelst einer fortschreitenden Hydrolyse die Bakterien verdauen. Die größere oder geringere Widerstandskraft des einer Infektion ausgesetzten Organismus (die natürliche Immunität) hängt davon ab, welche physiologischen Vorgänge im Zellplasma die Lösung der Alexine und damit ihre Wirksamkeit begünstigen.

Die keimtötenden Eigenschaften des Glyzerins inbezug auf Impfvirus und Lymphe; von M. G. Rosenau[3]). Die auf den Markt gebrachten Impfröhrchen verschiedensten Inhalts, die sämtlich mit Glyzerin versetzt waren, erwiesen sich bei der bakteriologischen Untersuchung als hochgradig verunreinigt, es zeigten nämlich 50 untersuchte Röhrchen mit Glyzerin im Durchschnitt je 2865 Bakterienkolonien. Die Resultate dieser schon länger zurück-

---

1) Deutsche Medicinal-Zeitung 1902, 1179.
2) Berl. klin. Wchschr. 1903, 831.
3) Centralbl. f. Bakteriolog. Bd. 33, 280; d. Pharm. Centralh. 1903, 418.

liegenden Untersuchungen wurden veröffentlicht und die Fabrikanten gewarnt, sich bei der Herstellung von Impfvirus so fest auf die baktericiden Eigenschaften des Glyzerins zu verlassen. In Folge der nunmehr angewandten größeren Sorgfalt bei der Herstellung der Impfstoffe ist nach neueren Untersuchungen in den Vereinigten Staaten der Durchschnitt auf 28 Bakterien für jedes Kapillarröhrchen zurückgegangen. Die genauen Untersuchungen des Autors zeigen, daß Glyzerin eben nur in bedingtem Maße keimtötend wirkt, in den meisten Fällen wirkt es — wie das ja schon seit längerer Zeit für Pilzkulturen bekannt ist — nur entwicklungshemmend. Sporen werden von Glyzerin, wie Versuche mit Bacillus anthracis und Tetani zeigten, nicht angegriffen, jedoch keimen sie bei einem Glyzeringehalt von 60 %, wie er in der Fabrikation von Impfvirus üblich ist, nicht aus. Die Versuche zeigten, wie zu erwarten war, zahlreiche Abstufungen der keimtötenden oder schädigenden Kraft des Glyzerins je nach Art der einzelnen Organismen. So wurden Cholerabakterien durch einen Zusatz von 21—24 % in der Entwicklung verzögert, Eiterkokken wuchsen noch bei 31 % Glyzeringehalt, während ein 5tägiger Aufenthalt in 50 %iger Lösung sie abtötete. Überraschend war, daß Staphylococcus pyogenes aureus 41 Tage lang in 80—90 %igem Glyzerin am Leben blieb, aber nach den Untersuchungen von Kurzwelly dürfte gerade der geringe Wassergehalt des Glyzerins hieran die Schuld tragen. Jedenfalls zeigen die Versuche Rosenaus, daß der Glyzerinzusatz allein die Serum- und Impfpräparate nicht immer steril macht. Im Anschluß hieran beanspruchen die Versuche, die K. Wolf[1]) über den Keimgehalt der Lymphe des Dresdner Impfinstituts angestellt hat, erhöhtes Interesse. Durch dieselben wird u. a. klar gestellt, daß einer längeren Einwirkungsdauer des Glyzerins, Bakterien, soweit praktische Verhältnisse in Frage kommen, nicht widerstehen können. Aus dem reichen Material sei hier in Kürze nur Folgendes erwähnt: Der in sorgfältigster Weise von den Kälbern gewonnene Impfstoff wird zur Bereitung der Lymphe sofort mit Glyzerin, das im Verhältnis von 4:1 mit Wasser versetzt ist, verrieben. Man kann also wohl annehmen, daß der Glyzeringehalt dieser Pockenlymphe 20—25 % beträgt. Es zeigte sich nun in allen Versuchsreihen übereinstimmend, daß allmählich mit verlängerter Aufbewahrungsdauer der Keimgehalt der untersuchten Lymphen sank, so daß frühestens nach 40 Tagen völlige Keimfreiheit erreicht wurde. Selbst bei anfangs sehr hohem Bakteriengehalt der Lymphe, wie es bei dem früher üblichen Gewinnungsverfahren gewöhnlich vorkam, ist im Laufe der Aufbewahrung die Entfaltung der keimtötenden Kraft des Glyzerins eine zuverlässige, was die Versuchsreihen Wolfs schlagend beweisen. Am längsten hielten sich in der Glyzerinlymphe die Hefezellen, sowie Sarcinen und Schimmelpilzsporen am Leben, während Bakterien und besonders alle als Eitererreger verdächtigen Arten schon nach 3 Wochen ihre Vermehrungsfähigkeit

1) Arb. aus dem Königl. Hygien. Institut Dresden 1903, 332.

eingebüßt hatten. Betrachtet man ganz im allgemeinen die Arten der in der Lymphe bei Beginn ihrer Aufbewahrung enthaltenen Organismen, so zeigt sich ein Vorherrschen der weit verbreiteten, meist harmlosen, im Boden, im Wasser und in der Luft enthaltenen Arten: gelbe und orangefarbene Kokken, Hefen und Sarcinen, Heubacillen und fluoreszierende Bakterien wurden fast stets aufgefunden. Die von Autor mit solchen aus frischer Lymphe isolierten Kulturen angestellten Tierversuche verliefen sämtlich negativ. Abgesehen davon, daß durch äußerste Sorgfalt, besonders durch Bedecken der Impfpusteln am Kalbe mit dem seit 1899 eingeführten Tegminverbande, neuerdings die Infektion der Lymphe mit fremden Keimen weit geringer ist als früher, zeigen die Versuche von Wolf, daß durch längeres Aufbewahren die Lymphe unter dem Einflusse der bakteriziden Kraft des Glyzerins allmählich keimarm und schließlich nach 40 Tagen keimfrei wird. Wenn, wie das im Dresdner Impfinstitute der Fall ist, den Kälbern stets der Tegminverband angelegt wird, so erweist sich die so gewonnene keimarme Lymphe, da Infektionen von außen mit widerstandsfähigen Keimen so vermieden werden, schon nach 25 Tagen steril.

Darstellung eines Serums für die Behandlung von Diabetes u. s. w. Das Blut eines Hundes, welches wiederholt mit dem Safte von Suprarenaldrüsen geimpft worden ist, wird zum Injizieren bei der Behandlung von Diabetes und ähnlichen Leiden angewandt, welche ihren Ursprung in unvollkommener Tätigkeit der Suprarenaldrüsen haben. Engl. Pat. Nr. 9863 vom 29. April 1902 von F. Blum[1]) in Niedenau bei Frankfurt a. M.

Neue Art des Diphtherieserums. Man unterscheidet zwei verschiedene Arten Diphtherieimmunsera. Die eine davon wirkt ausschließlich auf die vom Bakterienleib ausgeschiedenen spezifischen Gifte, während die andere Art die dem Bakterienleib angehörenden Kräfte entkräftigt. Wassermann[2]) hat ein Serum für Diphtheriebacillen hergestellt, das nicht nur rein antitoxisch ist, sondern auch auf die Leibessubstanzen der Diphtheriebacillen selbst einwirkt.

Serum gegen Dysenterie hat Kruse[3]) durch Behandlung von Pferden und Eseln mit Ruhrbacillen erhalten und seine Wirkung erprobt. Es wurden 20 ccm eingespritzt. Als Vorbeugungsmittel hat es sich nicht bewährt. Seine Anwendung kommt nur dann in Betracht, wenn die Bacillenruhr epidemisch auftritt; bei der Amöben- und Pseudodysenterie ist es wirkungslos.

Serum gegen Heufieber und dessen Darstellung. Um ein Serum gegen Heufieber darzustellen, führt man Pollenkörner von Pflanzen (Gramineen) in das Blut von Tieren ein, zieht eine gewisse Menge Blut aus diesen ab und trennt das Serum von dem geronnenen Blute. Dieses Antitoxin hat die charakteristische Eigenschaft, Versuchstiere gegen die Ansteckung mit Heufieber immun zu machen und sie zu heilen, sobald sie künstlich mit Heufieber infiziert sind.

1) Pharm. Ztg. 1903, 762. 2) Deutsch. Medic. Woch. 1902, 785.
3) Therap. Monatsh. 1903, Nr. 5.

Das Serum enthält ein Gegengift gegen das Heufiebergift. Amer. Pat. 745333. W. P. Dunbar, übertragen auf die Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni & Co., Hamburg[1]).

Pollantin, das Dunbarsche Heufieberserum, wurde bisher als Flüssigkeit dargestellt und, um es haltbarer zu machen, mit Karbolsäure versetzt. Infolge dieses Zusatzes wurde es von vielen Kranken nicht gern angewendet. In neuerer Zeit wird das Serum auch als trockenes Pulver geliefert. Dieses Präparat wirkt noch besser als das flüssige. Man soll des Abends vor dem Schlafen soviel wie eine Linse aufschnupfen, ebenso des Morgens nach dem Erwachen. Falls durch das Schnupfen des Pollantins Niesen ausgelöst wird, nehme man noch eine Prise[2]).

Herstellung eines Heilserums gegen Malaria und Pferdesterbe. Das Verfahren beruht auf der Anschauung, daß die in Malariagegenden, namentlich in Afrika vorkommende sog. Pferdesterbe und die Malaria des Menschen eine und dieselbe Krankheit ist, und bezweckt, ein Serum herzustellen aus den Körperflüssigkeiten solcher Tiere, welche an Pferdesterbe erkrankt oder verendet sind. Man verfährt so, daß man entweder einem an Pferdesterbe erkrankten, verendenden oder auch toten Tiere das Blut oder die in den Körperhöhlen, namentlich im Herzbeutel und im Brustraume, enthaltenen Flüssigkeiten entzieht, worauf man in beiden Fällen durch irgend eine physikalische oder chemische Methode das Virus der Pferdesterbe völlig abtötet und so ein hochwertiges Serum gewinnt. Entnimmt man z. B. Lungenwasser, so ist es zweckmäßig, auf 100 ccm Lungenwasser etwa 0,5—3 ccm reine Karbolsäure zur Abtötung des Virus zuzusetzen. Das neue Serum soll Menschen gegen die Malaria, Pferde, Maulesel und Maultiere gegen die Pferdesterbe vorübergehend passiv immun machen; ferner ausgebrochene Malaria und Pferdesterbe heilen. D. R.-P. 141888. Dr. O. Bracke, Braunschweig[3]).

Die aktive Immunisierung gegen Pest mittelst abgeschwächter Kulturen; von W. Kolle und R. Otto[4]). Durch eine einmalige subkutane Einspritzung einer kleinen Menge abgeschwächter Pestkultur ist es möglich, mit Sicherheit Meerschweinchen, Ratten und Mäusen eine auf Monate hinaus anhaltende vollständige Immunität gegen Pest zu verleihen. Während die Injektion abgetöteter Kulturen bei den Ratten nur verhältnismäßig kurze Zeit, höchstens 6—8 Wochen, einem Prozentsatz der injizierten Tiere einen Schutz verleiht, bei Meerschweinchen dagegen selbst nach mehrmaliger Wiederholung überhaupt keine Immunität gegen hochvirulentes Injektionsmaterial hinterläßt, haben Verff. bisher bei Ratten mehr als 80 %, bei Meerschweinchen mehr als 60 % der Tiere auch noch nach 3 Monaten nach Anwendung ihrer Methode hoch immun gefunden. — Bemerkt sei, daß es bisher noch keinem gelungen war, Meerschweinchen auch nur auf kurze Zeit eine vollständige

1) Chem.-Ztg. 1903, 1260.
2) Berl. Klin. Wochenschr. 1903, 637.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 402.
4) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 493.

Immunität zu verleihen. — Auch bei Mäusen läßt sich die Immunisierung, wenngleich nicht mit dem regelmäßigen Ergebnis wie bei Ratten und Meerschweinchen, ausführen. Wieviel die Immunisierung mittelst abgeschwächter Kulturen derjenigen mittelst abgetöteter virulenter Kulturen überlegen ist, geht z. B. auch aus folgendem hervor: Selbst bei Benutzung der höchsten Immunisierungsdosis des Haffkineschen Präparates (wobei bis zu 30 % der injizierten Tiere der Wirkung der Toxine unterliegen), erweisen sich nur höchstens 50 % der Ratten für höchstens 6 Wochen immun. Bei geringeren Dosen des Impfstoffes sind die Verluste an Immunisierungstieren nach der Injektion der Immunisierungsdosis geringer, dafür aber auch dementsprechend geringere Immunisierungseffekte vorhanden. Bei den Versuchen der Verff. waren 2—3 Monate nach der Injektion mehr als 80 % der Ratten immunisiert, die Verluste unter den Impflingen gleich Null. Über die Dauer des Impfschutzes sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Gewinnung eines haltbaren Rotlauf-Immunserums aus Rohserum. Um das aus dem Blute gegen Rotlauf immun gemachter Tiere (z. B. Schafe und Pferde) durch Zentrifugieren gewonnene Rohserum gleichzeitig zu reinigen, auf den gewünschten Grad zu verdünnen und zu konservieren, setzt man dem Rohserum Glyzerin, salicylsaures und kohlensaures Natrium, sowie Karbolsäure zu, und zwar in solchen Verhältnissen, daß die Mischung im ganzen etwa 20 % Glyzerin, 2 % salicylsaures Natrium und je ½ % kohlensaures Natrium und Karbolsäure enthält. D. R.-P. 133267. Dr. Lorenz, Darmstadt [1]).

Polyvalentes Schweineseuche-Serum. Gegen die Schweineseuche (Pneumoenteritis), eine eigenartige Lungen- und Darmerkrankung, deren Erreger, ein Bazillus, von Löffler und Schütz entdeckt worden ist, versuchten Wassermann und Ostertag zuerst die aktive Immunisierungsmethode. Vorteilhafter erwies sich aber späterhin die passive Immunisierung, wie sie von Behring prophylaktisch erstmalig bei Diphtherie anwandte. Weitere Beobachtungen bestätigten die Vermutung, daß sich die Schweineseuche in bezug auf Immunisierung anders als andere Infektionskrankheiten verhalte. Es schützt nämlich ein Schweineseuche-Serum nur gegen den Bazillenstamm, welcher zur Gewinnung des Serums bei Pferden in Anwendung gekommen ist. Auf Grund dieser Erfahrung mußten die Tiere behufs Gewinnung eines Serums, das gegen möglichst verschiedene Schweineseuchestämme immun macht, mit einer großen Anzahl von Schweineseuchestämmen geimpft werden, und auf diese Weise erhielten Wassermann und Ostertag [2]) ihr »polyvalentes« Schweineseuche-Serum. Dasselbe, von immunisierten Pferden gewonnen, behält seinen Wirkungswert bei zweckmäßiger Aufbewahrung etwa 6 Monate lang. Bereits erkrankte Tiere damit zu impfen, ist zwecklos, weil es sich nur um ein »Schutzserum« handelt. Auch soll das Serum nicht in solchen Beständen ange-

1) Apoth.-Ztg. 1903, 136. 2) Monatshefte f. prakt. Tierheilkunde.

wendet werden, in welchen neben der Schweineseuche gleichzeitig Schweinepest herrscht, da das Serum nur gegen Schweineseuche schützt. Die Schutzimpfung ist anzuwenden bei Ferkeln, welche in verseuchten Stallungen geboren werden, bei Schweinen jeden Alters, welche von auswärts in verseuchte Stallungen eingeführt werden. Die Impfung der Ferkel in den ersten Lebenstagen ist besonders empfehlenswert; dieselbe ist nach 3 Wochen zu wiederholen, falls die Tiere eine schlechte Entwickelung zeigen.

Über Antistaphylokokkenserum; von Pröscher[1]). Es ist Verf. gelungen, von Ziegen, die mit hochvirulenten lebenden Staphylokokkenkulturen immunisiert waren, unter Einhaltung bestimmter Kautelen in etwa 4 Wochen ein Serum zu erhalten, das, Kaninchen in der Dosis von 1,5 ccm subkutan gegeben, gegen die 5—7-fache tötliche Dosis lebender Staphylokokkenkultur schützte. Es agglutinierte den Staphylokokkenstamm, der zur Immunisierung verwandt wurde, in einer Verdünnung von 1:2560 und schützte in einer solchen von 0,0004 ccm gegen die doppelte lösende Menge von Staphylosin. Für die Gewinnung größerer Mengen von Serum eignet sich am besten das Pferd, da dasselbe normaler Weise einen Antikörper gegen das Staphylosin besitzt. Die Verwendung am Krankenbett muß lehren, ob das Serum den gehegten Erwartungen entsprechen wird.

Über neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Serumtherapie mit besonderer Berücksichtigung des Antistreptokokkenserums; von Hans Aronson[2]).

Das Streptokokkenserum und seine Anwendung beim Menschen; von Menzer[3]). Das Antistreptokokkenserum, so führt Verf. aus, wirkt, wie im Tierversuch, so auch beim Menschen, durch Anregung der Phagocytose; dem menschlichen Organismus fällt daher im Kampfe mit den Streptokokken die Hauptleistung zu. Kann er diese Kraftleistung nicht mehr erfüllen, so ist die Anwendung des Streptokokkenserums nutzlos. Abgesehen von der Vernichtung der eingedrungenen Krankheitserreger fällt dem Organismus die Aufgabe der späteren Resorption der zu Grunde gegangenen Bakterien und Zellen zu. In den Fällen, in welchen es zu abgeschlossenen Eiteransammlungen kommt, ist ohne chirurgischen Eingriff das Streptokokkenserum kontraindiziert, da es die Resorption der giftigen Eiterstoffe steigert. Das Serum wird in den Fällen beginnender akuter Streptokokkämie in hoher Dosierung die besten Erfolge herbeiführen können; besonders aussichtslos ist, in der nach dem einzelnen Fall zu bemessenden Dosierung, seine Anwendung bei chronischen Streptokokkeninfektionen. In der Therapie menschlicher Streptokokkeninfektionen sind nur Sera, die mit frisch vom Menschen gezüchteten Streptokokken hergestellt wurden, wirksam. Bei der Arteinheit aller Streptokokken kann ein solches Serum bei allen Streptokokkeninfektionen, falls der Einzelfall es zuläßt, ange-

---

1) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 195. 2) Berichte d. D. pharm. Ges. 1903, 73. 3) Münch. med. Wchschr. 1903, 1125.

wendet werden. Die bisher vorgeschlagene Prüfung des Streptokokkenserums im Tierversuch gibt keinen Anhalt für die Beurteilung der Heilkraft beim Menschen. Vorläufig muß in Ermangelung eines besseren Prüfungsmodus die Einwirkung auf den Menschen das einzig gültige Maß bleiben.

Über die Behandlung des Gelenkrheumatismus mit Menzerschem Antistreptokokkenserum; von Ad. Schmidt[1]). Nach seinen Erfahrungen mit dem Menzerschen Serum glaubt Verf. nicht, daß wir es hier mit einer ähnlich spezifischen Wirkung, wie der des Diphtherieserums oder des Tuberkulins zu tun haben. Dennoch lassen sich selbst bei strenger Kritik gewisse Erfolge nicht leugnen, und zwar speziell in den Fällen von subakutem resp. subchronischem Gelenkrheumatismus. Bei akuten Fällen leistet es anscheinend wenig, bei chronischen nichts. Für die Praxis würde Verf. empfehlen, das Serum nicht sofort in Anwendung zu ziehen, sondern erst, wenn die übrigen Mittel und Methoden versagen. Eine bessere Kontrolle der einzelnen Sera auf ihren Heilwert wäre dringend zu wünschen.

Tuberkulinalbumose wird erhalten, wenn eine Lösung von Rohtuberkulin mit Ammoniumsulfat übersättigt wird. Der entstandene braungelbliche Niederschlag, welcher in der Hauptsache die wirksamen Bestandteile des Kochschen Tuberkulins enthält, wird zur Reingewinnung mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen, zwischen Fließpapier ausgepreßt und in chloroformhaltigem Wasser gelöst. Diese Lösung wird in fließendem Wasser so lange dialysiert, bis sie keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Darauf wird filtriert, bei 50—60° eingedampft und mit einem Überschuß absoluten Weingeistes versetzt. Nach 24—48 Stunden hat sich ein voluminöser gelblichweißer Niederschlag gebildet. Dieser wird auf dem Filter gesammelt, zwei- bis dreimal mit absolutem Weingeist ausgewaschen, zwischen Fließpapier ausgepreßt und bei 50—60° getrocknet. Dieses von peptonartigen Stoffen freie Präparat nennt N. Nitta[2]) Tuberkulinalbumose. Einstündiges Erhitzen einer 1%igen Lösung auf 100° C. zerstört seine Wirkung nicht, während Pepsin und Trypsin dieselbe vernichten.

Marmoreks Tuberkulose-Serum und -Impfstoff. Marmorek[3]) wendete sich gegen das Kochsche Tuberkulin, indem er behauptete, daß dasselbe nicht das wahre Toxin des Kochschen Bazillus sei. Es sei vielmehr nur ein vorbereitender Stoff, ein Reagens, das, auf die Bazillen wirkend, sie zur Tätigkeit anregt und sie veranlaßt, ein ganz anderes Toxin reichlich abzusondern. Die »Tuberkulinreaktion« sei verursacht durch die Bildung dieses letzteren, welches der Bazillus sezerniert, weil und nachdem das Tuberkulin mit ihm in Berührung gekommen ist. Selbst der versteckteste tuberkulöse Herd sei so in einen Ort intensiver giftiger Produktion verwandelt. Diese Anschauung dürfte als wertvolle Bestätigung des großen

1) Berl. klin. Wchschr. 1903, 1117. 2) Centralbl. f. Bakteriol. 1903, Nr. 3 u. 4. 3) d. Pharm.-Ztg. 1903, 952.

diagnostischen Wertes des Kochschen Tuberkulins zu betrachten sein. Daß dasselbe kein Heil- oder Immunisierungsmittel ist, wie man früher wohl annahm, bedurfte dagegen nicht mehr besonderer Bestätigung. Das wahre Toxin erhielt Marmorek in vitro auf folgende Art: Man kultiviert junge »primitive« Bazillen (wie Verf. sie in einer Mitteilung auf dem internationalen medizinischen Kongreß von 1900 in Paris genannt hat) in einem Nährboden, der aus leukotoxischem Serum des Kalbes und Glyzerinleberbouillon zusammengesetzt ist. Nach einigen Passagen, welche der Mikrobe in diesem neuen Nährboden durchmacht, ist man besonders überrascht von dem Fehlen des Tuberkulins; dagegen entdeckt man darin eine andere toxische Substanz, die kleine Tiere tötet und gegen die die tuberkulösen Tiere nicht empfindlicher sind als die gesunden. Man immunisiert nun Pferde mit diesen filtrierten Kulturen, die keine Bazillen mehr haben und das Toxin enthalten, und bekommt so ein antitoxisches Serum. Die Bazillen, die längere Zeit mit dem leukotoxischen Serum behandelt, dann erhitzt und in Antituberkuloseserum gebracht wurden, werden leicht verdaut und resorbiert, ohne die bekannten Abszesse zu bilden und ohne eine allgemeine Infektion zu verursachen. Sie bilden einen Impfstoff gegen die spätere tuberkulöse Infektion. Bisher hat die damit erzielte Mikrobenfestigkeit beim Kaninchen 2 Monate angehalten. Das Antituberkuloseserum übt sowohl eine präventive als auch eine kurative Wirkung aus. 15—20 ccm, 3 Tage vor der intravenösen Injektion eingespritzt, machen das Kaninchen endgültig gegen die tuberkulöse Infektion immun. Bei älteren Infektionen muß die Dosis entsprechend gesteigert werden. Versuche an Menschen haben ergeben, daß dasselbe absolut unschädlich ist. Es verursacht weder eine lokale noch eine allgemeine Reaktion und hat sich in den verschiedensten Stadien und bei den leichtesten bis zu den schwersten Formen der Tuberkuloseinfektion als wirksam erwiesen. In schweren Fällen wurde Besserung, in leichteren Fällen Heilung durch mehr oder weniger oft wiederholte Injektionen erzielt.

Untersuchungen über die verschiedenen Agglutinine des Typhusserums; von A. Joos[1]). Bisher glaubte man, daß die agglutinierbare Substanz, die sich in den Typhusbazillen vorfindet, eine einfache, einheitliche Zusammensetzung habe und durch einen einzigen Körper gebildet werde, dessen chemische Beschaffenheit unbekannt geblieben war, der aber wahrscheinlich zur Klasse der Albuminoïde gehörte. Diese dem Tierorganismus zugleich mit den Bazillen eingespritzte Substanz besaß die Eigentümlichkeit, sich mit gewissen Zellrezeptoren zu verbinden, und rief auf diese Weise — nach der Ehrlichschen Theorie — eine Neubildung dieser Rezeptoren hervor, von denen ein Teil in den Kreislauf des Blutes eintrat und das Agglutinin bildete. Die Versuche des Verf. lassen diese Tatsachen in anderer Weise beurteilen und haben gezeigt, daß weder die agglutinierbare noch die agglutinierende Substanz einheitliche

---

1) Centralbl. f. Bakt. u. Parask. 1903, Abt. I, Bd. 33, 762.

Körper sind. Sie bilden sich durch die Vereinigung mehrerer verschiedenartiger Körper, die Verf. bestimmt hat und die er sogar voneinander unterscheiden konnte. Verf. war in der Lage, durch verschiedene Versuche nachzuweisen, daß die lebenden Typhusbazillen zwei verschiedene agglutinierbare Substanzen enthalten, die sich durch ihre Empfindlichkeit gegenüber der Wärme voneinander unterscheiden. Die erste, das α-Agglutinogen, wird bei 60—62° rasch zerstört. Sie erzeugt durch ihre Verbindung mit der agglutinierenden Substanz des Serums die so charakteristischen groben Flocken und den umfangreichen Niederschlag bei der Agglutination der Mikroben. Sie ist der vorzüglichste Bestandteil der lebenden Bazillen. Die zweite Substanz, das β-Agglutinogen, findet sich ebenfalls in den normalen Typhusbazillen vor. Sie widersteht der Wärme mit Leichtigkeit und selbst eine während mehrerer Stunden anhaltende Temperatur von 60—62° kann sie nicht beeinflussen. Ihre Verbindung mit der agglutinierenden Substanz des Serums bringt gleichfalls eine Agglutination hervor, aber der sich bildende Niederschlag zeigt sich in Form kleiner Klümpchen, die langsam auf den Boden des Gefäßes sinken, wo sie eine ziemlich kompakte, bisweilen etwas schleimige Masse bilden. Werden Typhusbazillen auf 60—62° erwärmt, so bleibt das β-Agglutinogen unverändert, während das α-Agglutinogen zerstört wird. Die Einspritzung dieser Substanzen erzeugt ein Serum der immunisierten Tiere zwei verschiedene Substanzen: Das α-Agglutinin, unveränderlich, bei 60 bis 62° widerstehend und mit besonderer Affinität für das α-Agglutinogen der Mikroben versehen. Das β-Agglutinin mit einer besonderen Affinität für das β-Agglutinogen. Der Agglutinationswert eines Serums, wie man ihn gewöhnlich ausdrückt, stellt, wie Versuche lehrten, nicht die Summe der agglutinierenden Werte der beiden Agglutinine dar, die das Serum enthält, er stellt vielmehr in Wirklichkeit nur jene Agglutination dar, die durch das α-Agglutinin hervorgerufen wird.

Zwei neue Anwendungsformen der Serodiagnostik sind das Dotterantiserum und das Laktoserum von Uhlenhuth[1]). Durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Eidotter erhält man ein Dotterantiserum, welches nur in verdünnten Dotterlösungen fast augenblicklich einen starken, dickflockigen Niederschlag erzeugt, während es in den verdünnten Eierklarlösungen keine Veränderung hervorruft. Daraus ergibt sich die biologische Verschiedenheit der Eiweißstoffe des Eierklars und des Eigelbs, sowie die etwaige Anwendbarkeit des Dotterantiserums in der Nahrungsmittelchemie zum Nachweis von Eigelb. Verf. hat ferner ein Laktoserum gewonnen, welches nur in verdünnter Kuhmilch einen dickflockigen Niederschlag erzeugte, nicht aber in der Milch der Eselin und des Menschen. Das Laktoserum stammte von einem Kaninchen, dem in viertägigen Zwischenräumen achtmal je 7 ccm einer 1½ Stunde auf 65° C. erwärmten Kuhmilch in die Ohrvene eingespritzt waren.

1) Münch. Med. Wchschr. 1903, Nr. 4; d. Pharm. Ztg. 1903, 191.

Die Reaktion gelingt mit roher, gekochter und selbst in solcher Milch, die auf 114° erhitzt ist.

Haltbare Präparate aus Nebennieren, welche allen Ansprüchen der Pharmakologen genügen und die Anwendung des reinen Adrenalins (bez. Suprarenins) überflüssig machen sollen, stellt man nach C. McWalter dar, indem man 5 Teile frischer, fein geschabter Nebennieren des Schafes mit 1 Teil Alkohol, 0,1 Teil Essigsäure, 1 Teil Glyzerin und 3 Teilen Wasser 3 Tage mazeriert und die gewonnene Flüssigkeit durch Leinen filtriert. Eine solche Lösung soll, mit 2000 Teilen Wasser verdünnt, an Wirksamkeit der bekannten Adrenalinlösung 1:1000, wie sie in den Handel gebracht wird, gleichkommen. Besser als die Nebennieren des Schafes wirken noch die der jungen Kuh (Färse). Ein konzentriertes, haltbares und sehr wirksames Präparat erhält man durch dreitägige Mazeration u. s. w. von 10 Teilen Nebennieren, 1 Teil Borsäure, 2 Teilen Glyzerin, 2 Teilen Alkohol und 6 Teilen Wasser[1]).

Über die blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren, das Suprarenin; von Weyrich[2]).

Zur Kenntnis des Suprarenins (Adrenalins); von Otto v. Fürth[3]). Verf. hat Untersuchungen über die Konstitution des Supreranins angestellt, aus denen sich folgendes ergibt: Die quantitative Zusammensetzung des Suprarenins dürfte der Formel von Aldrich $C_9H_{13}NO_3$ entsprechen. Für eine Vervielfachung des Moleküls finden sich keine Anhaltspunkte; dies ergibt sich aus dem Molekulargewichte des Benzolsulfoproduktes. Das Suprarenin ist eine cyklische Verbindung, in der der isocyklische Atomkomplex

```
          C
C—C ⁄   ╲ C—OH
   |       |
   C ╲   ⁄ C—OH
          C
```

enthalten ist. Neben den beiden in Orthostellung am aromatischen Kerne befindlichen Hydroxylgruppen scheint das Suprarenin noch eine dritte, außerhalb des aromatischen Kernes gelegene Hydroxylgruppe zu besitzen. Dies ergibt sich aus der Addition von 3 Acetyl- oder Benzolsulfogruppen, sowie aus dem Umstande, daß ein drittes am aromatischen Kerne haftendes Hydroxyl die charakteristischen, dem Brenzkatechin durchaus analogen Farbenreaktionen des Suprarenins modifizieren dürfte. Das Suprarenin enthält die Methylimidgruppen $N(CH_3)$. Es ist eine hydrierte Verbindung, die mit Leichtigkeit vier Wasserttoffatome (offenbar unter Bildung doppelter Bindungen) abgibt. Es ergibt sich dieses aus der Analyse der durch Alkali- und Säurewirkung erhaltenen Umwandlungsprodukte. Bei Behandlung mit Jodmethyl vermag das Suprarenin Jod in

---

1) d. Pharm. Ztg. 1903, 635. 2) Vortrag gehalten auf der Naturforscher-Vers. zu Cassel 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 673. 3) Mnth. f. Chemie 1903, B. 24, 261.

lockerer Bindung anzulagern. Unter den stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukten des Suprarenins steht das Pyrrol (oder ein nahes Derivat desselben) im Vordergrunde. Daneben wurde gelegentlich das Auftreten von Skatol und Pyridin beobachtet. Die Atomverkettung des Suprarenins ist eine äußerst labile; es ergibt sich dies aus der spontanen Zersetzung beim Trocknen im Vakuum. Die Richtigkeit der von Aldrich aufgestellten Formel vorausgesetzt, dürfte es nunmehr gestattet sein, dieselbe in den Ausdruck $[(CH_6)NC_2H(OH)]C_6H_6(OH)_2$ aufzulösen. Weitere Untersuchungen sollen folgen.

Weitere Mitteilungen über das Epinephrin (Adrenalin); von J. J. Abel[1]. Für das Epinephrin oder Adrenalin wurde eine verbesserte Darstellungsmethode angegeben, mittelst welcher aus 11,13 kg präparierten Ochsendrüsen 23,79 g reiner Substanz gewonnen wurden. Zur Fällung der Substanz wurde Trichloressigsäure verwandt. Auch aus dem Suprarenalin von Armour & Co. wurde ein gleiches Produkt isoliert. Die Zusammensetzung dieser Präparate ist $C_{10}H_{13}NO_3 . {}^1/_2 H_2O$, diese Verbindung wird Epinephrin-Hydrat genannt. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure wurde die Substanz in wasserfreier Form $C_{10}H_{13}NO_3$ erhalten; sie hat dann indessen die lokale vaso-konstriktorische Kraft gänzlich eingebüßt. Durch Behandeln mit Salpetersäure wurde ein Produkt erhalten, das mit Kali einen Geruch von sich gibt, der von Pyrrolidin nicht zu unterscheiden ist, bei größerer Hitze tritt der Fischgeruch der Amine, noch später Pyrrol auf.

Zur Kenntnis des Adrenalins. Im Gegensatze zu der von Abel aufgestellten Formel $C_{10}H_{16}NO_3$, ${}^1/_2 H_2O$ hat H. Pauly[2]) bei Analysen von sorgfältigst gereinigtem Adrenalin Zahlen erhalten, die mit genügender Genauigkeit und übereinstimmend die Richtigkeit der auch schon von Aldrich und von Fürth befürworteten Formel $C_9H_{13}NO_3$ bewiesen haben. Adrenalin ist, wie Verf. gefunden hat, optisch aktiv, und zwar linksdrehend.

Suprarenin. Der Name ist den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning[3]) geschützt; die Firma bringt unter obiger Bezeichnung die wirksame Substanz der Nebennieren in chemisch reiner Form als *Supraraninum hydrochloricum* in sterilen, gebrauchsfertigen Lösungen von 1:1000 physiologischer Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) in Flaschen zu 10 und 25 ccm in den Handel. Zur weiteren Verdünnung der obigen Lösung ist sterilisierte physiologische Kochsalzlösung zu verwenden. Zusätze von Atropin, Cocaïn, Eserin und Zincum sulfuricum können ohne die Gefahr der Zersetzung gemacht werden; die Lösungen sind vollkommen beständig und verbürgen stets eine gleiche physiologische Wertigkeit. Das Suprareninum hydrochloricum wird als adstringierendes und blutstillendes Mittel angewendet.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 36, 1839; d. biochem. Centralbl. 1903.
2) D. chem. Ges. Ber. 1903, 36, 2944.
3) d. Pharm. Centralh. 1903, 301.

Das Spleniferrin ist nach Claaß[1]) ein Milzparanukleïnferrat mit 25 % Eisen, und steht als ein stickstoffhaltiger Phosphorsäureglyzerinester mit dem Lecithin in naher Verwandtschaft. Es ist in 0,5 %iger Pepsinsalzsäure fast unlöslich, wird aber von verdünnten Alkalien bei Gegenwart von Glyzerin äußerst leicht aufgenommen. Demnach durchläuft es den Magen fast unzersetzt, um alsdann vom Darme aufgenommen zu werden.

---

1) W. med. Presse 1903, 174.

IV. Galenische Präparate.

Capsulae.

Capsulae cum Oleo Santali ostindic. des Handels unterzog R. Peter[1]) einer Untersuchung. Verf. bestimmte den Inhalt der Kapseln: 1. Spezifisches Gewicht, 2. Löslichkeit in 70 vol.-%igen Alkohol, 3. Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr, 4. Gehalt an Santalol. Aus den Untersuchungsergebnissen von 7 verschiedenen Proben von Sandelölkapseln ergab sich, daß auf das Sandelöl der Gelatinekapseln des Handels ein besonderes Augenmerk zu richten ist.

Trockenverschluß-Oblatenkapseln wurden von Joh. Schmidt[2]), Nürnberg in den Handel gebracht. Dieselben haben den bisher gebräuchlichen Kapseln gegenüber den wesentlichen Vorteil, daß ein Befeuchten der Ränder nicht mehr notwendig ist. Die Trockenverschluß-Oblatenkapseln bestehen aus zwei verschieden großen, genau in einander passenden Hälften, ohne jeden Rand oder Vorsprung und werden mit einem Apparat durch einfaches Ineinanderschieben, ohne jede Befeuchtung, rasch und absolut fest und pulverdicht verschlossen.

Emplastra.

Kautschukheftpflaster. Zur Herstellung von Kautschukheftpflaster — ohne Anwendung maschineller Einrichtungen — gab Halberg[3]) folgende Vorschrift: Klein geschnittenen Kautschuk (20 Teile) macht man bei einer 150° C. nicht übersteigenden Temperatur flüssig, setzt flüssiges Paraffin (20 Teile) hinzu und erwärmt weiter, bis der Kautschuk völlig gelöst ist. Hierauf fügt man Bleipflaster (960 Teile) unter Erwärmen der Mischung hinzu und läßt unter Umrühren erkalten.

Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk im Empl. adhaesivum D. A.-B. IV und Kautschukpflaster; von K. Dieterich[4]). Verf. ließ von Seyler sowohl selbst hergestellte, wie

1) Pharm. Ztg. 1903, 573. 2) d. Apoth.-Ztg. 1903, 643. 3) Proc. Am. Pharm. Ass. 1903; d. Pharm. Journ. 1903, 548. 4) Vortrag gehalten auf der Naturforscherver. zu Kassel 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 670.

durch den Handel bezogene Heft- und Kautschukpflaster — gestrichen und in Masse — nach der Nitrositmethode von Harries[1]) auf folgende Weise untersuchen: Die betreffende Masse wird in Benzol gelöst und in diese Flüssigkeit, die alle Bestandteile zum Teil gelöst, zum Teil fein verteilt enthält, ohne zu filtrieren, salpetrige Säure 1—1½ Stunden lang eingeleitet. Der Kautschuknitrositniederschlag (nach Harries Nitrosite $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$) ballt beim Stehen zusammen und wird dann nochmals in Aceton gelöst und eventuell nicht Gelöstes — vorher bei 100° getrocknet — in Abrechnung gebracht. Man berechnet dann aus dem Nitrosit den Kautschuk. Kontrollversuche mit reinem Kautschuk und den Grundbestandteilen der Pflastermassen ergaben die Zuverlässigkeit der Methode. Es zeigte sich, daß die Handelsware von Empl. adhaesivum D. A.-B. IV nicht überall den geforderten Gehalt von 10 % Kautschuk zeigte, ein Beweis, daß die Wertbestimmungsmethode eine Notwendigkeit bedeutet. Die Kautschukheftpflaster des Handels zeigten ein Kautschukgehalt bis über 30 %, und zwar die amerikanischen fast ohne Ausnahme über 30 %, die deutschen bis herunter zu 13 %. In der Klebkraft zeigten mit einigen Ausnahmen die deutschen Präparate dieselbe Güte, wie die amerikanischen. Auch hier wurden zahlreiche Kontrollanalysen ausgeführt mit Pflastermassen von bekanntem Gehalt. In Bezug auf die zahlreichen in Tabellen vereinigten Analysen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Pflasterherstellung. Heißkochende Agar-Agar-Lösung wird auf Platten oder Gewebe gegossen und das nach dem Trocknen erhaltene lose oder auf dem Gewebe haftende Häutchen, wenn nötig, mit einem Klebstoff versehen. Um demselben die Neigung zum Schrumpfen nach der Anwendung zu nehmen, setzt man Seife, besonders Kaliseife zur heißen Agar-Agarlösung hinzu. Auch ist der Zusatz von Glyzerin zu empfehlen, Antiseptische Mittel und Heilmittel können ebenfalls zugesetzt werden. Das Verfahren ist durch Deutsches Reichspatent Dr. M. Bauer[2]) in Wien geschützt.

Emulsiones.

Emulgen zur Darstellung von Ölemulsionen; von P. Raphael[3]). Verf. hat einen Naturgummischleim gefunden, der zur Darstellung von haltbaren Ölemulsionen geeignet ist, namentlich zur Darstellung von Lebertranemulsionen. Verf. nennt denselben Emulgen. Um 100 g Öl zu emulgieren schüttelt man 20 g Emulgen mit 100 g Öl in einer weithalsigen, recht geräumigen Flasche bis zur erfolgten Mischung, setzt nun Wasser in der dreifachen Menge des angewendeten Emulgens = 60 g zu und schüttelt kräftig bis zur schnell erfolgten Emulsion, und fügt nun das übrige Wasser zu unter tüchigem Umschütteln.

Mentholemulsionen können nach de Chrésantignes[4]) mit

1) Dies. Ber. S. 10. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 73. 3) Pharm. Ztg. 1903, 1035. 4) Klin. ther. Wchschr. 1903, 258.

Hilfe von Tinct. Quillayae bereitet werden. Man löst zuerst das Menthol in der Tinktur auf, fügt darauf das Glyzerin und dann in kleinen Mengen unter stetem Umrühren das Wasser hinzu. Man erhält so eine bernsteingelbe Emulsion, die sich auch ungeschüttelt lange hält.

Extracta.

Wertbestimmung der narkotischen Extrakte in chemischer und pharmakologischer Hinsicht; von H. Thoms [1]).

Bemerkungen zur Darstellung von Fluidextrakten; von W. Wobbe [2]).

Über Vorschläge der französischen Pharmakopöekommision zur Darstellung und Prüfung einiger Fluidextrakte; von Em. Bourquelot [3]).

Kristalle in Extrakten. Kristalle in Extr. Belladonnae, welche als Calciumoxalat angesprochen worden waren, hat H. Alcock [4]) als Kaliumchloridkristalle identifiziert. In Extract. Pyrethri wurden Kristalle von Kaliumphosphat der Formel KH_2PO_4 gefunden, in Extr. Carnis solche von Calciumphosphat ($CaH_4P_2O_8$). Doch zeigte es sich, daß die in den verschiedenen Extrakten sich bildenden Kristalle nicht immer dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Man findet z. B. auch nicht selten Kaliumnitrat, Calciumoxalat u. s. w.

Extractum Belladonnae nach der internationalen Vorschrift; von J. van Itallie [5]). Das Extractum Belladonnae der verschiedenen Pharmakopöen, sagt Verf., ist kein gleichmäßiges Präparat. Sieht man von dem aus Wurzeln bereiteten Extrakt ab, so bestehen noch genug Verschiedenheiten, bedingt durch die untereinander abweichenden Darstellungsmethoden, ob aus frischen oder trockenen Blättern, ob durch Maceration mit Spiritus oder durch Perkolation der gepulverten trockenen Blätter. Die eine Pharmakopöe verlangt ein weiches, die andere ein dickes oder gar ein trockenes Extrakt. Die internationale Konferenz für die Einheitlichkeit in der Zusammensetzung der starkwirkenden Arzneimittel hat als internationale Bereitungsweise des Belladonnaextraktes bestimmt, die trockenen Blätter mit 70%igem Spiritus auszuziehen und die Flüssigkeit zu einem Extrakt mit etwa 10 % Wassergehalt einzudampfen. Die internationale Vorschrift läßt es dahingestellt sein, ob das beim Verdampfen des Spiritus sich ausscheidende Chlorophyll bleiben oder entfernt werden soll. Bleibt das Chlorophyll im Extrakt, so wird die Konsistenz selbst bei 15 % Wassergehalt sehr dick, so daß das Extrakt sich nicht bequem verarbeiten läßt; die Auflösung im Wasser ist trüb und klärt sich erst nach Zusatz eines gleichen Volumens starken Spiritus. Ob das Chlorophyll zu entfernen ist, soll von der Beantwortung der Frage ab-

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 389. 2) Ebenda 689. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, XVII, No. 6. 4) d. Pharm. Ztg. 1903. 635. 5) Pharm. Weekbl. 1903, No. 44.

hängen, ob dabei Alkaloïd verloren geht. Dieses, sowie die Gehaltsbestimmung an Alkaloïd ist besonderer Arbeit vorbehalten. Verf. hat vier, nach der internationalen Darstellungsweise bereitete Belladonnaextrakte untersucht. Die Farbe war braun, graubraun oder grün; unter dem Mikroskope zeigten sich Kristalle, besonders solche von kubischer Form, sie fehlten fast vollständig in einem der Extrakte, welches, wie sich später herausstellte, aus Deutschland stammte; die anderen Extrakte waren aus Blättern von in Noordwyk gezogenen Pflanzen bereitet.

Extrakte	1	2	3	4
Wassergehalt	18,1	17,0	17,2	17,4
Aschengehalt	8,4	13,5	14,3	17,9
Alkaloïdgehalt	1,05	1,09	1,2	1,7
Chlorgehalt	2,35	—	—	2,72
Farbe	grünbraun	grünbraun	grün	braun

Auffallend ist der große Unterschied im Aschengehalt; das Extrakt 1 war aus deutschen Blättern hergestellt, die Asche hatte graublaue Farbe und gab starke Manganreaktion. Der Alkaloïdgehalt wurde bestimmt durch Auflösen des Extraktes in schwefelsäurehaltigem Wasser, Ausschütteln mit Äther und Ammoniak, nochmaliges kräftiges Schütteln mit Tragantpulver, Abdestillieren des Äthers u. s. w. Nach derselben Methode wurde auch der Alkaloïdgehalt eines nach der internationalen Vorschrift bereiteten Extraktum Hyoscyami bestimmt. Derselbe zeigte sich so gering, daß man ernstlich erwägen sollte, ob nicht das Bilsenkrautextrakt im Arzneischatze zu streichen sei.

Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes von alten und neuen Belladonna- und Bilsenkrautextrakten; von G. Ortlieb[1]). Verf. untersuchte Belladonna- und Bilsenkrautextrakte von verschiedenem Alter. Aus den Ergebnissen zieht Verf. folgende Schlüsse: 1. Es ist mit keiner besonderen Schwierigkeit verbunden, Extrakte darzustellen, welche den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen. Der Bezeichnung der Konsistenz ist ein Maximalwassergehalt beizufügen. 2. Nach der Alkaloïdbestimmungsmethode des Arzneibuches werden auch organische Basen mittitriert, sowohl nichtflüchtige als auch, wie dies bei der Untersuchung der alten Extrakte zum Vorschein trat, flüchtige. 3. Der Alkaloïdgehalt der Belladonna- und Bilsenkrautextrakte geht bei zunehmendem Alter zurück.

Die Prüfung von Extractum Belladonnae und Hyoscyami behandelte E. Merck[2]) und verglich die folgenden Methoden: 1. Methode des Arzneibuchs ohne Berücksichtigung des alkalischen Wertes der zur Titration verwendeten Wassermenge. 2. 3 g Extrakt wurden in 5 g Wasser gelöst und mit 75 ccm Äther ausgeschüttelt, wie es das Arzneibuch mit Ätherchloroform vorschreibt. Nach dem Absetzenlassen und Filtrieren der Ätherschicht wurden

1) Pharm. Ztg. 1903, 162. 2) d. Pharm. Ztg. 1903, 362.

von letzterer 500 ccm in eine neutrale Mischung von 100 ccm Wasser, 5 Tropfen Jodeosinlösung und etwas Äther gegeben und mit $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure nach dem bekannten Schüttelverfahren bis zum neutralen Punkte titriert, d. h. bis zum Verschwinden der Rotfärbung der wässerigen Schicht. 3. Dieselbe Methode wie 2 mit dem Unterschiede, daß statt 75 ccm Äther eine Mischung von 5 ccm absolutem Alkohol und 70 ccm Äther verwendet wurde. 4. Dieselbe Methode wie 2 mit dem Unterschiede, daß man 50 ccm der ätherischen Alkaloïdlösung auf dem Dampfbade erst zur Trockne brachte, worauf der Rückstand in 1—2 ccm Alkohol gelöst und dann mit 50 ccm Äther gemischt wurde. Diese Lösung wurde wie unter 2 beschrieben titriert. 5. Dieselbe Methode wie 3 mit dem Unterschiede, daß 50 ccm der ätherischen Alkaloïdlösung erst auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht und nach dem Lösen in Alkohol und Äther titriert wurden, wie unter 2 beschrieben. Es zeigte sich dabei zunächst, was ja auch von anderer Seite schon hervorgehoben worden ist, daß die Höhe der Ausbeute für die Brauchbarkeit einer Methode zur Alkaloïdbestimmung in galenischen Präparaten nicht immer maßgebend ist. Ohne Zweifel ging z. B. aus den Arbeiten Mercks hervor, daß nach Methode 1, 2 und 3 Ammoniak oder flüchtige, organische Basen bei der Extraktbestimmung mit zur Titration gelangen, die dann als Alkaloïde in Rechnung gesetzt werden, während nach Methode 4 und 5 dieser Fehler in Wegfall kommt. Es wurde nun noch geprüft, wie viel Ammoniak und flüchtige Basen bei teilweisem Verdampfen oder Abdestillieren der ätherischen Lösung zurückblieb, ferner ob die genannten Basen etwa beim Eindampfen der ätherischen Alkaloïdlösung vollständig entfernt wurden. Dabei zeigte sich, daß kein Ammoniak zur Titration kommt, wenn die Äther- und Ätherchloroformlösung auf die Hälfte eingedampft wird, wie es das Arzneibuch vorschreibt. Dagegen gelangen nach dem Arzneibuchverfahren flüchtige organische Basen mit zur Titration, was nach Methode 4 und 5 vermieden wird, da diese Basen beim vollständigen Eindampfen zur Trockne flüchtig sind. Wenn eines der genannten Extrakte, nach Vorschrift des Arzneibuches geprüft, den verlangten Gehalt aufweist, so ist demnach noch nicht bewiesen, daß das Resultat mit den Tatsachen übereinstimmt; zeigt es diesen Gehalt aber nach Mercks Methode, so ist dieselbe nach des Verf.s Ansicht so zuverlässig, als man von einer solchen Methode überhaupt verlangen kann. Es wird indessen nur vereinzelt vorkommen, daß echte Extrakte nach dieser Methode den vom Arzneibuch angedeuteten Gehalt aufweisen, was besonders bei Bilsenkrautextrakt nicht der Fall sein wird. Da fremde Basen nicht mitbestimmt werden sollen, so ist nach Merck für Belladonnaextrakt ein Minimalgehalt von 1 % und für Bilsenkrautextrakt ein solcher von 0,5 % sicherlich noch hoch genug.

Eine Prüfung der Cannabis-Präparate des Handels hat nach Famulener und Lyons[1]) zu dem Ergebnis geführt, daß von

1) Pharm. Archives 1903, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1903, 293.

den (besonders in England und Amerika) zahlreich im Handel befindlichen Präparaten aus Cannabis Indica nur das dicke und flüssige, aus frischem Kraut dargestellte Extrakt Anspruch auf Haltbarkeit und sichere Wirkung erheben kann. Trockene, besonders pulverförmige Cannabispräparate unterliegen zu schnell der Zersetzung durch Oxydation und sind demnach meist mehr oder weniger unwirksam, was allerdings nicht auf chemischem Wege festgestellt werden kann, sondern nur durch das Tierexperiment.

Darstellung von Extractum Chinae liquidum. Von der Erwägung ausgehend, daß die Alkaloïde in basischem Zustande in Weingeist löslicher sind als ihre bezüglichen organischen Salze, versuchte L. Keutmann[1]) dieselben vor der Extraktion in Freiheit zu setzen, wozu er sich des Kalks bediente. Derselbe hat außerdem den Vorteil, mit Chinarot unlösliche Verbindungen einzugehen. Chinarot ist die Ursache fast aller Chinapräparate, stets abzusetzen und nachzutrüben und in Mischungen möglichst unansehnliche Produkte zu liefern. Außerdem bindet der Kalk die Gerbsäure zu in weingeistigem Menstruum unlöslichem gerbsauren Kalk. Keutmann gab folgende Vorschrift: 2 T. Calcaria usta e marmore werden gelöscht und soweit mit Wasser verdünnt, daß 100 T. Chinarindenpulver damit zu Brei angerührt werden können. Man erhitzt im Dampfbade und setzt zum Schlusse etwas Ammonkarbonat zu, um etwaige Reste von Ätzkalk in kohlensauren Kalk überzuführen. Alsdann dampft man zur Trockne, wobei das Ammoniak resp. Karbonat sich völlig verflüchtigt. Hierauf befeuchtet man mit einer Mischung von Glyzerin und Weingeist und perkoliert mit verdünntem Weingeist. Das so erhaltene Fluidextrakt ist tief himbeerrot, schmeckt aromatisch bitter, nicht zusammenziehend. Bringt man einige Gramm in einem Porzellanschälchen zur Trockne und nimmt mit wenig angesäuertem Wasser auf, so fällt auf Zusatz von reinem Ammoniak ein fast reinweißer voluminöser Niederschlag von Alkaloïden. Mit Wein liefert es fast klare Mischungen.

Die Bereituug von Extractum Chinae liquidum. Die Vorschriften zur Bereitung dieses Extraktes weichen, insbesondere was die zur Extraktion der Chinarinde zu verwendenden Mengen Salzsäure betrifft, wesentlich von einander ab. Da bei Anwendung von zu wenig Salzsäure die Extraktion eine unvollständige ist, bei Anwendung von zu viel Salzsäure aber das Präparat eine dunkle Färbung und schlechten Geschmack annimmt, so ist es nach P. van der Wielen[2]) am zweckmäßigsten, die erforderliche Salzsäure-Menge wie folgt zu ermitteln: Man mazeriert 10 g Rindenpulver unter Zusatz von 1 g Phenol (zur Verhinderung des Schimmelns) 24 Stunden lang mit 100 g einer wässerigen Salzsäurelösung, die so viel Chlorwasserstoff enthält, daß auf je 310 mg Alkaloïde (310 ist das mittlere Molekulargewicht der Chinaalkaloïde) 71 mg Chlor-

---

[1]) ...d. Apoth.-Ztg. 1903, No. 68.

[2]) ...n. Weekbl. 40, 638; d. Pharm. Centralh. 1903, 777.

wasserstoff kommen, fügt 3,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure hinzu, mazeriert wiederum 24 Stunden lang und wiederholt das Mazerieren unter erneutem Zusatz von je 3,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure so lange, bis ein Tropfen der wässerigen Flüssigkeit Kongopapier blau färbt. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure kann man berechnen, wie viel Salzsäure zur Zerlegung der in der Chinarinde vorhandenen Salze organischer Säuren erforderlich ist, und dieser Betrag ist bei der Extraktion der für die Neutralisation der Alkaloïde erforderlichen Menge Salzsäure hinzuzufügen.

Zur Identitätsbestimmung des Condurangoextraktes; von Rich. Firbas[1]). Zur Identifizierung des Condurangins im Condurangoextrakt benutzt Verf. die Lafonsche Reaktion auf Digitalin, die nach Unverhau auch dem Condurangin und Vincetoxin zukommt. Er verfährt folgendermassen: Das Fluidextrakt wird durch gelindes Eindampfen von Alkohol befreit und nach dem Erkalten mit konzentrierter Chlornatriumlösung versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden reichlichen braunen Niederschlage wird abfiltriert, letzterer mit konzentrierter Chlornatriumlösung noch etwas nachgewaschen und nun in einem Kölbchen samt dem Filter mit etwas Chloroform übergossen. Man erhält auf diese Weise rasch eine fast farblose Lösung des Condurangins in Chloroform. Diese Chloroformlösung färbt sich mit einer Mischung aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure und Alkohol beim leichten Erwärmen grün, bei Zusatz einer Spur Eisenchlorid sehr schön grünblau. — Die anderen in der Literatur vorgefundenen Angaben über Farbenreaktionen des Condurangins erscheinen Verf. nicht prägnant genug, häufig stimmen sie auch mit seinen Beobachtungen nicht überein. Digitaline deutscher und französischer Herkunft verhielten sich bei der Prüfung nach Lafon sehr verschieden, nie fiel die Reaktion so deutlich und schön aus, wie beim Condurangin. Bei der Prüfung von Digitalisextrakten wurde zweimal eine schwache Grünfärbung erhalten, zweimal eine Gelbfärbung.

Extractum Echinaceae angustifoliae Rad. fluid. Aus der Wurzel von Echinaceae angustifolia bereitetes Fluid-Extrakt. Mit diesem Extrakt sollen sich nach E. V. Hall[2]) bei Hämorrhoidalbeschwerden vorzügliche Erfolge erzielen lassen. Das Präparat wird zu gleichen Teilen mit Extract. Hamamelidis virg. fluid. vermischt, nach jedem Stuhlgang in Dosen von 7 ccm in das Rektum injiziert. Gewöhnlich führt eine dreimalige Applikation vollkommenes Verschwinden der Beschwerden herbei.

Filmaron, der wirksame Bestandteil des Filixextraktes; von F. Kraft[3]).

Extractum Filicis-Mixtur. Nach H. Carter[4]) erhält man auf

1) Ztschr. Allg. Österr. A.-V. 1903, 57. 2) Bericht von E. Merck über das Jahr 1902. 3) Pharm. Ztg. 1903, 275. 4) Pharm. Journ. No. 1685.

folgende Weise eine haltbare Mixtur aus Filixextrakt: Man mischt für je 4 g Extrakt 12 Tropfen Senegatinktur mit 4 g Wasser und schüttelt diese verdünnte Senegatinktur kräftig mit dem Extrakt durch. Die so erhaltene gleichmäßige Mischung kann dann nach Belieben mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit verdünnt werden.

Wertbestimmung von Extractum Hydrastis fluidum; von G. Beuttner[1]). Die Vorschrift des D. A.-B. IV für die Hydrastinbestimmung in Extr. Hydrastis fluidum ist, wie Verf. nachweist. unbrauchbar, weil der Äther nicht imstande ist, das Hydrastin auf die Dauer in Lösung zu halten, es kristallisiert in der Zeit, die das Arzneibuch vorschreibt, teilweise aus und geht so der Bestimmung verloren. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren zu Hydrastinbestimmung: 8 g Fluidextrakt dampft man in einem Kolben von etwa 200 ccm im Wasserbade auf 3 g ein, nimmt den Rückstand mit 10 g Wasser auf, fügt 70 g Äther, 10 g Petroläther und 5 g Ammoniakflüssigkeit zu und schüttelt die Mischung 3 Minuten hindurch kräftig um. Nachdem sich die Schichten vollständig getrennt haben, gießt man 60 g der Äthermischung durch einen Bausch trockener, mit Äther entfetteter Watte in einen Scheidetrichter, fügt 5 ccm verdünnte Salzsäure und 5 ccm Wasser zu und schüttelt damit die Äthermischung einige Minuten lang kräftig durch. Nach dem Klären läßt man die saure wässerige Flüssigkeit in einen Scheidetrichter fließen, schüttelt den Äther noch zweimal mit je 5 ccm Wasser aus, denen je 5 Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt sind, und vereinigt die Auszüge mit dem ersten. Zu diesen Auszügen gibt man alsdann 60 g Äther und 5 g Ammoniakflüssigkeit und schüttelt die Mischung 5 Minuten lang aus. Hierauf läßt man die wässerige Flüssigkeit abfließen und gießt von der klaren Ätherlösung 50 g durch einen Bausch trockener, mittels Äther entfetteter Watte in einen gewogenen Kolben und destilliert den Äther ab. Der Rückstand, welcher 5 g des verwendeten Fluidextraktes entspricht, wird bei 100° getrocknet und nach dem Abblasen der Ätherdämpfe sowie Erkalten gewogen. Das Gewicht des Rückstandes soll wenigstens 0,1 g betragen. Was den Minimalgehalt des Extraktes an Hydrastin betrifft, so glaubt Verf., daß mit der Forderung von 2 % eher zu wenig als zu viel verlangt wird. — Das D. A.-B. IV läßt mit dem quantitativ bestimmten Hydrastin noch eine Identitätsreaktion anstellen. Sie beruht auf dem Verhalten des Hydrastins, mit oxydierenden Agentien Hydrastinin zu bilden; dieses gibt gelöst eine blau fluoreszierende Flüssigkeit. Nach den Erfahrungen des Verf. tritt diese Reaktion meistens sehr undeutlich auf, besonders wenn der Hydrastingehalt des Extraktes 2 % wesentlich überschreitet. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die Fluoreszens des Hydrastinins in konzentrierten Lösungen wenig deutlich auftritt, mit der Verdünnung der Lösung aber zunimmt. Die Wassermenge, in der das Hydrastin

---

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 242.

nach dem D. A.-B. zu lösen wäre, sollte von 10 ccm wenigstens auf 30 ccm erhöht werden.

Darstellung von Extractam Ratanhiae. Nach vergleichenden Versuchen von Hegewitch[1]) enthält das im Vakuum dargestellte Extrakt die meiste Ratanhiagerbsäure.

Zur Darstellung von Extractum Rhei empfiehlt J. Lorenzen[2]) anstatt der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Macerationsmethode das Perkolationsverfahren. 500 g fein geschnittene Rhabarberwurzel mit 1 g Natriumbikarbonat vermischt, werden mit 300 g verdünntem Spiritus (Spiritus 4, Aqu. dest. 6) angefeuchtet und vier Stunden in einem gut verschlossenen Gefäß stehen gelassen, das Gemisch dann in einen Perkolator nicht zu fest eingedrückt, mit der nötigen Menge verdünntem Spiritus (4 + 6) übergossen und zwei Tage stehen gelassen. Unter Nachfüllen der Extraktionsflüssigkeit erschöpft man die Droge durch Abtropfenlassen. Vom gesamten Auszug wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zum trocknen Extrakt eingedampft. Den Alkohol kann man durch Ermitteln des spezifischen Gewichtes und Verdünnen für die nächste Perkolation verwenden. Erforderlich waren ca. 1000 g Alkohol gegenüber 1500 g nach der vom Arzneibuch angegebenen Vorschrift.

Extractum Strychni fluidum. Zur Bereitung eines klaren und haltbaren Strychnos-Fluidextraktes bedient sich S. Judd Lewis[3]) mit Vorteil folgender Vorschrift: Sem. Strychni 10 kg, Spirit. 70 % q. s., Spirit. 90 % 3,5 kg, Acid. acetic. q. s., Aq. destill. q. s. Man erschöpft die gepulverten Brechnüsse durch Perkolierung mit 70%igem Alkohol, destilliert den Alkohol im Vakuum ab und bringt den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur auf etwa 3 kg; hierauf versetzt man denselben mit 5 kg siedendem Wasser und säuert schwach mit Essigsäure an. Man setzt dann 48 Stunden lang an einen kühlen Ort beiseite, sammelt das ausgeschiedene Fett, kocht dasselbe zwei- bis dreimal mit wenig Wasser aus, um demselben darin enthaltene Alkaloïde zu entziehen, mischt diese Waschwässer mit der von Fett befreiten Flüssigkeit und dampft nun im Vakuum auf etwa 1200 g ein, setzt zu dem noch warmen Rückstand die oben angegebene Menge 90%igen Alkohols hinzu, füllt mit Wasser auf 5 kg auf und bringt nach Bestimmung des Alkaloïdgehaltes das Extrakt durch Verdünnen mit Weingeist von 70 % auf die gewünschte Stärke.

Extrait fluide de Yerba Santa; von E. Liotard[4]). Die Pflanze Eriodycton glutinosum wirkt als Expektorans und Stimulans. Benutzt werden die Blätter, vornehmlich in Form eines Fluidextraktes. Dasselbe hat das spezifische Gewicht 1,035, gibt mit Wasser eine Fällung, die sich in Alkali löst. An Äther gibt das Extrakt 40 % seines Volums ab; das Gelöste bleibt beim Verdunsten des Äthers als grünes, in Alkalien beim Erwärmen mit

1) Pharm. Weekbl. 1903, No. 1. 2) Pharm. Ztg. 1903, 962.
3) Pharm. Journ. 1903, 516. 4) Les nouv. remèd. Bd. 19, 468.

hellroter Farbe lösliches aromatisches Harz, während der Rückstand, in Wasser und in Alkohol löslich, eine dunkelbraune, nicht aromatische Masse bildet.

Infusa.

Farbreaktion zwischen Senegaaufguß und Kodeïnsirup. Beim Zusammenbringen von Senegaaufguß mit frisch bereitetem Kodeïnsirup entsteht nach Ciopercesco[1]) eine gelbgrüne Färbung. Auch ammoniakalische Anisflüssigkeit gibt bekanntlich diese Reaktion. Dieselbe wird dadurch hervorgerufen, daß das schwach saure Eigenschaften besitzende Senegin bezw. Saponin mit Alkalien Verbindungen von gelbgrüner Farbe geben. Daher gibt nur die freie Base Kodeïn diese Reaktion, nicht aber ihre Salze und der Kodeïnsirup auch nur, wenn er frisch bereitet ist, weil beim Altern durch Säurebildung Kodeïnsalze in ihm entstehen.

Olea.

Oleum phosphoratum; von Kremel[2]). Verf. hat gefunden, daß die Oxydation des Phosphors im Phosphoröl durch einen Zusatz von 5 % absolutem Alkohol verhindert wird, ohne daß Geschmack und Geruch des Öles verändert werden. Da sich einem Öle etwa 8 % absoluter Alkohol zusetzen lassen, ohne eine Trübung hervorzurufen, so bleibt mit dem Zusatze von 5 % bei gewöhnlicher Temperatur das Öl vollkommen klar; höchstens bei sehr niedriger Temperatur könnte eine Trübung auftreten, die aber sofort verschwindet, wenn die Temperatur erhöht wird. Kremel möchte den Zusatz von 5 % absolutem Alkohol zum Phosphoröl zur Aufnahme in das Arzneibuch vorschlagen und bemerkt auch, daß sich in der Praxis das Olivenöl viel besser zur Bereitung von Phosphoröl eignet, als das Mandelöl.

Pilulae.

Die Prüfung der Blaudschen Pillen auf Ferrokarbonat läßt J. A. Hughes[3]) titrimetrisch ausführen. Man stellt sich zunächst eine Lösung eine Lösung von 0,487 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser dar und als Indikator eine solche eines erbsengroßen Stückchens Ferricyankalium in 15 g Wasser. Von letzterer Lösung tropft man in einiger Entfernung von einander etwa 10—12 Tropfen auf eine weiße Porzellanplatte. Nun wägt man eine Pille genau ab, schneidet sie entzwei und gibt alles in eine Flasche, die 15 g verdünnte Phosphorsäure (1,08) enthält. Wenn alles gelöst ist, mißt man eine bestimmte Menge (ca. 8 ccm) der Dichromatlösung ab und gibt davon nach und nach kleine Portionen zu der Pillenlösung, bis ein Tropfen derselben, auf der Porzellanplatte mit der

1) Bulet. Assoc. Farm. 1903, 6. 2) Pharm. Post 1903, 291.
3) Chem. and Drugg. 1903, No. 1235; d. Pharm. Ztg. 1903, 823.

Ferricyanidlösung zusammengebracht, diese nicht mehr blau färbt, d. h. bis alles Ferrokarbonat durch die Dichromatlösung in Ferrisalz umgewandelt ist. Nach der Menge der hierzu verbrauchten Dichromatlösung berechnet man dann das vorhanden gewesene Ferrokarbonat. Je 5,6 ccm derselben entsprechen 0,0648 g (= 1 grain) Ferrokarbonat.

Die Haltbarkeit der Eisenkarbonat-Pillen. E. W. Lucas und H. B. Stevens[1]) haben zahlreiche Versuche über die Haltbarkeit der nach der britischen Pharmakopöe bereiteten Eisenpillen angestellt, welche auch hinsichtlich der Bereitung und Aufbewahrung der Blaudschen Pillen von Interesse sind. Sie fanden, daß die Eisenpillen, in gewöhnlichen Schachteln aufbewahrt, nach 3 Monaten 41 % des Oxydul-Eisens und 15 % Feuchtigkeit verloren hatten, während die Pillen in verschlossener Flasche in derselben Zeit nur 18 % Oxydul verloren und fast gar keine Feuchtigkeitsabnahme zeigten. Zur Verwendung bei der Darstellung der Pillen wird ganz besonders Glukose empfohlen, weil diese infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften, welche Rohrzucker und Glyzerin nicht besitzen, das Oxydulsalz vor Oxydation schützt und weil sie gute, plastische Pillenmassen liefert. Die Vorschrift von Lucas und Stevens lautet: 150 grains Glukose, 30 minims destilliertes Wasser und 150 grains ausgetrocknetes, fein gepulvertes Eisenoxydulsulfat werden gemischt und dann schnell 95 grains ausgetrocknetes, fein gepulvertes Natriumkarbonat darunter gemengt. Dann stellt man 10 Minuten oder bis zur beendeten Reaktion bei Seite und gibt 15 grains gepulverten Tragant und 50 grains Gummi arabicum hinzu. (1 grain = 0,065 g und 1 minim = 0,06 ccm.)

Glyzerin als Pillenkonstituens. In fast allen Fällen, wo man bisher gewöhnt war, sich durch Zusatz von Wachs u. dergl. oder durch vorherige Emulgierung des betreffenden unlöslichen Präparates zu helfen, läßt sich nach Beobachtungen von J. Blomberg[2]) Glyzerin mit ganz besonderem Vorteil zur Darstellung nicht zu großer, haltbarer, aber im Magen leicht zerfallender Pillen anwenden. Dasselbe erweicht die Zellwände der Süßholzwurzel dermaßen, daß diese nun imstande sind, große Mengen Copaivabalsam, Sandelöl u. s. w. aufzusaugen. Man braucht also kein besonderes Bindemittel, sondern hat vielmehr das betreffende Präparat mit dem Glyzerin innig zu verreiben und dann die Masse mit Rad. Liquiritiae pulv. anzustoßen. Letztere muß weich ausgerollt werden. Die fertigen Pillen erhärten sehr schnell.

Sapones.

Quecksilberseifen. Die Sublimatseife ist eine ungeeignete Zusammensetzung, da beim Auflösen von Sublimat und Seife sich so-

1) Pharm. Journ. 1903, 400; d. Pharm. Ztg. 1903, 826.
2) Pharm. Weekbl. 1903, No. 11.

fort unlösliche und nicht antiseptisch wirkende Quecksilberseife bildet. Man erhält aber wirklich Seifen von der hohen antibakteriellen Kraft der Quecksilberverbindungen, wenn man nach einem Verfahren von Aug. und Louis Lumière[1]) (D. R.-P. No. 137560) sogen. metallorganische Verbindungen des Quecksilbers als Zusatz verwendet, bei welchen die Reaktionen des Metalls gewissermaßen verdeckt sind. Ganz besonders eignen sich zu diesem Zwecke die metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers mit Phenoldi-, Tri- oder Polysulfosäuren, die nach einem anderen Patent derselben Erfinder (D. R.-P. No. 132660) durch Kochen der Natriumsalze dieser Sulfosäuren mit Quecksilberoxyd erhalten werden. Das Verhältnis des Zusatzes kann verschieden sein, z. B. 1½ pro Mille bis selbst 5 %. Es hat sich ergeben, daß bereits ein einprozentiger Zusatz dieser metallorganischen Verbindungen der Seife antiseptische Eigenschaften in hohem Maße erteilt.

Über die Bedeutung von Seifenzusatz zu Desinfektionsmitteln; von Otto Heller[2]). Verf. stellte fest, daß die Kaliseife (Sapo kalinus D. A.-B.) nur eine geringe desinfizierende Kraft besitzt. Mit Acid. carb. crist. pur. bildet sie bis zu einem Verhältnis von 1 : 3 schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne jeden weiteren Zusatz eine Lösung. Durch Zusatz von Kaliseife des D. A.-B., die kein freies Alkali besitzt, wird die Desinfektionskraft der Karbolsäure gesteigert. Die Steigerung ist am größten beim Verhältnis von 1 : 1. Während Typhusbazillen in 20 Minuten von reiner Karbolsäure erst durch eine 5%ige Lösung vernichtet werden, werden sie in der gleichen Zeit bei Anwendung einer Mischung von gleichen Teilen reiner Karbolsäure und Sapo kalinus durch eine 4%ige Lösung abgetötet; man erreicht also den gleichen Erfolg mit weniger als der Hälfte Acid. carb. crist. Überträgt man diese Erfahrungen mit Phenol und Seife auf die in Wasser unlöslichen Kresole, so kann man den Schluß ziehen, daß die Verwendung von Seife bei der Herstellung von kresolhaltigen Desinfektionsmitteln nicht nur die Lösung der Kreosole in Wasser ermöglicht in einer zur Desinfektion erforderlichen Konzentration, sondern daß die Desinfektionskraft einer Kresolseifenlösung durch den Seifenzusatz erheblich gesteigert wird. Entweder ist die Erhöhung der Desinfektionskraft durch die an sich wenig wirksame Seife darauf zurückzuführen, daß die Desinfektionsobjekte der wirksamen Substanz, d. h. dem Kresol zugänglicher gemacht werden, oder es kann sich aus Phenol resp. Kresol und Seife ein neuer kompliziert zusammengesetzter Körper von höherer Desinfektionskraft gebildet haben, oder schließlich die Lösung des Desinfiziens erfährt durch den Zusatz von Seife eine Steigerung des Dissoziationsgrades und damit eine höhere Wirksamkeit.

Zur Darstellung von Kreolin empfiehlt E. Baroni[3]) folgende Vorschrift: Flüssiges Kreolin erhält man durch Erhitzen von 200 T. gepulvertem Kolophonium mit 90 T. Natronlauge (spez.

---

1) d. Pharm. Ztg. 1903, 174. 2) Arch. f. Hyg. 1903, Bd. 47, 211.
3) Annal. de Pharm. 1903, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1903, 121.

Gew. 1,333), bis sich eine Seife gebildet hat, der man bei 70—80° nach und nach 780 T. Teeröl unterrührt. Man erhitzt dann das Ganze auf 100°, bis sich eine feine Haut auf der Oberfläche gebildet hat, gießt durch und läßt gut bedeckt erkalten. Festes Kreolin nennt Baroni eine Mischung aus 70 T. venetianischem Terpentin, 60 T. Kolophonium, 80 T. Rindstalg, 90 T. Natronlauge (spez. Gew. 1,333) und 750 T. Teeröl (spez. Gew. 1,03—1,035), die wie vorher angegeben behandelt wird. Man erhält dabei eine seifenartige Masse, die sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Emulsion löst, aber auch direkt als antiseptische Seife Anwendung finden kann.

Izal ist ein Gemenge von Harzseifen mit kresolhaltigen Teerölen, welches bei der Steinkohlendestillation als Nebenprodukt gewonnen wird. Es gelangt in drei Formen in den Handel: als Izalöl, ferner als eine Emulsion, enthaltend 40 % des Izalöles, und als Izalfluid, das ebenfalls 40 % des Izalöles enthält, aber weniger gereinigt ist als das Izal selbst. Nach Gordon ist das Izal ein starkes, wenig giftiges Antiseptikum, das sich besonders zur Desinfektion des Darmes eignet. F. W. Tunnicliffe beobachtete bei Tuberkulose auf die Einführung von Izal eine wesentliche Besserung; besonders wohltätig wirkt das Präparat bei den Diarrhöen der Phthisiker [1]).

Zur Untersuchung von Kresolseifenlösungen; von O. Schmatolla [2]); sowie von C. Arnold und C. Mentzel [3]).

Lysol und Lykresol; von C. Arnold und C. Mentzel [4]); von Fr. Seyd [5]); von O. Schmatolla [6]).

Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Kaliseife und Formaldehyd. Man bringt in einem mittels Dampfes heizbaren und mit einem Rührwerk versehenen Kessel 60 T. Kaliseife, setzt 24 T. destilliertes Wasser hinzu und leitet bei einer Temperatur von 45—50° unter Umrühren Formaldehyd bis zur Verflüssigung ein, wozu 10—15 T. nötig sind. Anstatt gasförmigen Aldehyd in die mit Wasser vermischte Seife zu leiten, kann man den Formaldehyd auch in der der Seife zuzusetzenden Wassermenge lösen. Man verflüssigt dann mit dieser wässerigen Formaldehydlösung die Kaliseife. Die erhaltene Flüssigkeit zeigt antiseptische Wirkung und stellt eine in jedem Verhältnis mit Wasser mischbare Seifenlösung dar, die den unangenehmen Geruch der Karbolsäure nicht besitzt. D. R.-P. 141744. Lysoform, G. m. b. H., Berlin [7]).

Herstellung geruchloser oder schwach riechender flüssiger Desinfektionsmittel aus Formaldehyd (Lysoform). Gemäß dem Hauptpatente Nr. 141744 (s. oben) kann man mit Hilfe von Formaldehyd Kaliseife bei Gegenwart von Wassermengen oder Mengen anderer Lösungsmittel verflüssigen, welche sonst zur Lösung der Kaliseife bei weitem nicht ausreichen, und hierdurch Desinfektionsmittel von

1) E. Mercks Bericht über das Jahr 1902. 2) Pharm. Ztg. 1903, 288. 3) Ebenda 403, 507. 4) Apoth.-Ztg. 1903, 134. 5) Ebenda 345. 6) Pharm. Ztg. 1903, 560. 7) Apoth.-Ztg. 1903, 322.

wertvollen Eigenschaften erhalten. Nach vorliegendem Zusatzpatente läßt sich nun die Verflüssigung von Kaliseife durch Formaldehyd auch bei völliger Abwesenheit irgend welcher Lösungsmittel durch Anwendung höherer Temperaturen oder von Druck bewirken. Beispielsweise erhitzt man Kaliseife in einem Druckgefäße unter Zusatz von etwa 30 % polymeren Formaldehyds mehrere Tage auf 100° oder einige Stunden auf 130—150° oder leitet in die auf diese Temperatur erhitzte Kaliseife Formaldehydgas unter Druck ein. D. R.-P. 145390, Zus. z. Pat. 141744. Lysoform, G. m. b. H., Berlin [1]).

Sapoform wird nach M. J. Wilbert [2]) dargestellt, indem man 100 ccm Ölsäure mit 60 ccm Weingeist mischt und dieser Flüssigkeit allmählich eine Lösung von 20 g Ätzkali in 60 ccm Wasser unter Umschütteln zufügt. Nach 12—24stündigem Stehen werden 250 ccm 40 %iges Formaldehyd zugefügt. Auf diese Weise wird eine klare, sherryfarbige Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser und Weingeist gut mischbar ist [2]).

Sirupi.

Die Verwendung von Fluidextrakten zur Darstellung der Sirupe [3]). Zur Darstellung von Sirupen empfiehlt die Schweizerische Pharmakopöekommission die Anwendung von Fluidextrakten. Ein Fluidextrakt, das zur Darstellung eines Sirups durch bloße Mischung mit Zuckersirup dienen soll, muß folgende Bedingungen erfüllen: 1. Alle therapeutisch wirksamen Bestandteile des betreffenden Sirupes sollen im Extrakt in unverminderter Menge vorhanden sein. 2. Diese Extrakte müssen vollkommen wasserlöslich sein; denn nur ein wasserlösliches Extrakt gibt mit Sirup eine klare und klar bleibende Mischung. Mischungen von Zuckersirup mit Extr. fluid. Senegae und Ipecacuanhae geben wegen ihres Alkoholgehaltes keine klarbleibende Sirupe und sind deshalb nicht aufzunehmen. Aus dem gleichen Grunde sind die Vorschriften zu beanstanden, welche Sirupe durch Mischung mit Tinkturen vorschreiben, wie die Vorschrift für Sir. Ipecac. der internationalen Konferenz in Brüssel von 1902. Solche Mischungen trüben sich sehr bald, weil jedes Vegetabil Stoffe enthält, die in Alkohol löslich, im Wasser unlöslich oder wenigstens schwerlöslich sind. 3. Die zur Siruphherstellung bestimmten Fluidextrakte müssen wenigstens einige Monate lang unverändert haltbar sein, ohne daß man nötig hat, dieselben zu sterilisieren und in ganz kleinen, vollständig gefüllten und hermetisch verschlossenen Gläsern aufzubewahren. Als Konservierungszusätze sind einzig gestattet Alkohol und Glyzerin. Ob man das Glyzerin schon der Auszugsflüssigkeit zusetzt oder erst dem fertigen

1) Apoth.-Ztg. 1903, 766.
2) Zeitschr. d. Allgem. Österr. Apoth.-Vereins 1903, 8.
3) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 313.

oder beinahe fertigen Fluidextrakt beimischt, muß von Fall zu Fall entschieden werden; darüber werden die betreffenden Vorschriften Auskunft geben. Nach der Darstellungsweise der zur Sirupmischung zur Verwendung kommenden Fluidextrakte können wir hauptsächlich zwei Typen unterscheiden. a) Ein wässeriger Auszug wird durch Eindampfen genügend konzentriert und durch Glyzerinzusatz konserviert. Extr. Adianti, Extr. Rhei u. a. b) Aus Vegetabilien, die flüchtige Stoffe enthalten, wird durch Perkolation lege artis ein Fluidextrakt erstellt, wobei kein stärkerer Alkohol als 15 % vol. zur Verwendung kommen darf. Zur Konservierung dieser Fluidextrakte wird dem Nachlauf beim Eindampfen die vorgeschriebene Glyzerinmenge zugesetzt. Extr. Menthae, Cinnamomi u. a. Zwischen diesen Typen gibt es auch Übergänge, wo aus Opportunitätsgründen eine kombinierte Methode angezeigt ist. Zum Beispiel Sir. Sarsaparillae etc. *Extr. Adianti.* Ein wässeriges Infus von 10 T. Fol. Adianti wird auf 4 T. eingedampft und mit 4 T. Aq. Aurant. und 2 T. Glyzerin gemischt. 1 + 9 Sir. simpl. *Extr. Cinnamomi.* Cort. Cinnamom. chin. (V) 50 T. werden mit Spir. (15 % vol.) perkoliert, 40 T. Vorlauf. Der Nachlauf wird unter Zusatz von Glyzerin 5 T. auf 10 T. eingedampft, die dem Vorlauf zuzusetzen sind. 1 + 9 Sir. simpl. *Extr. Ipecacuanhae.* Rad. Ipecac. (III) 10 g, Glyzerin 25 g, Acid. mur. dil. gtt. 5, Aq. 200 g werden im Wasserbade ½ Stunde lang digeriert und filtriert. Das Filter wird mit heißem Wasser gewaschen, bis die gesamte Flüssigkeit 250 g beträgt. Das klare Filtrat wird im Wasserbade auf 100 g eingedampft. 1 + 9 Sir. simpl. *Extr. Liquiritiae.* Der mit Alkohol gereinigte kalte Auszug aus Rad. Liquir. Ph. Helv. III. 2 + 8 Sir. simpl. *Extr. Menth. pip.* wie Extr. Cinnamom., aus Fol. Menth. (V). 1 + 9 Sir. simpl. *Extr. Ratanhiae.* Extr. Ratanh. (Pharm. III) 20 T., Aq. fervidae 200 T., Glyzerin 40 T., Spir. dilut. 20 T. Das Extrakt wird in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung auf 40 T. eingedampft und das Glyzerin zugesetzt. Nach dem Erkalten setzt man den Spir. zu. 1 + 9 Sir. simpl. *Extr. Rhei.* Rhiz. Rhei in Scheiben geschnitten 5 T., Natr. carb. 0,3 T., Glyzerin 5 T., Cort. Cinnam. chin. (II) 1 T., Aq. 100 T., werden während 12 Stunden mazeriert, sodann ½ Stunde lang im Wasserbade digeriert, und ohne Pressung davon erhalten Kolatur 85 T. Dieselbe wird nach zwölfstündiger Ruhe filtriert und im Wasserbade eingedampft auf 10 T. 1 + 9 Sir. simpl. 2 T. dieses Extrakts mit 0,5 T. Spir. und 7,5 T. Wasser = Tinct. Rhei aquosa. *Extr. Rosae* wird wie Extr. Cinnamom. aus Flor. Rosae (V) bereitet. 1 + 9 Mel depurat. = Mel rosatum. *Extr. Sarsaparillae.* Das nach der Pharm. erhaltene Perkolat wird nach Zusatz von Glyzerin auf das Gewicht der angewendeten Sarsaparillwurzel eingedampft. 1 + 9 Sir. simpl. *Extr. Senegae* wird nach zwölfstündiger Mazeration im Perkolator mit Spir. (15 %) erschöpft. Das Perkolat wird eingedampft und Glyzerin zugesetzt. *Extr. Turion. Pini* wird wie Extr. Cinnamom. aus Turion. Pini (IV) bereitet.

Manganum saccharatum und *Sirupus Mangani oxydati;* von O. Schmatolla[1]).

Suppositoria.

Kopraol zur Darstellung von Suppositorien und Globuli. Kopraol wird ein Produkt genannt, welches man aus dem Kokosfett durch Entfernung der bei niedriger Temperatur schmelzbaren Bestandteile gewinnt. In seinem Äußeren gleicht es der Kakaobutter, es ist aber geruch- und geschmacklos und besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt. Dieses Produkt wird zur Bereitung von Suppositorien und Globuli empfohlen. Infolge der Verminderung des Volumens des geschmolzenen Produkts beim Erkalten gestattet es ein leichtes Herausnehmen der fertigen Präparate aus der Form. Es mischt sich leicht mit wässerigen Flüssigkeiten und vermag davon bis zu 50 % aufzunehmen. Es wird nach dem Schmelzen ohne künstliche Abkühlung sehr rasch fest, selbst wenn es größere Mengen Flüssigkeit (z. B. Glyzerin, Ichthyol u. dergl.) einschließt. In Wasser lösliche Substanzen werden gelöst und der geschmolzenen Masse durch Umrühren zugemischt. Nur Tanninlösungen werden auf diese Weise von Kopraol nicht aufgenommen. Unlösliche und schwer lösliche Arzneimittel werden fein zerrieben, mit etwas fein geschabtem Kopraol vermischt und so der geschmolzenen Masse unter Umrühren zugesetzt. Man gießt in die Form aus, wenn die Masse eben anfängt, sich zu verdicken[2]).

Ein Apparat zum Formen von Stuhlzäpfchen; von H. Steinheil[3]). Zum Formen von Stuhlzäpfchen aus Seife hat Steinheil folgende Vorrichtung konstruiert. Eine Metallröhre wird durch einen Schild in einen langen und einen kurzen Arm geteilt. Das Ende des längeren Armes ist geschärft. In der Röhre steckt ein runder, die ganze Röhre ausfüllender Hartholzstab, der oben einen Knopf trägt und unten etwa 1 cm aus der Röhre hervorsieht. Das untere Ende trägt eine Höhlung, deren Profil der einen ausgerundeten Ecke des Schildes entspricht. Die Metallteile sind außen und innen solid vernickelt. Bei der Anwendung stößt man die Röhre mit dem langen geschärften Teile durch eine Glyzerinseife, deren Dicke etwa der Länge des oberen kurzen Stückes der Metallröhre (2 cm) entsprechen soll, indem man den Metallschild zwischen Daumen und Zeigefinger beider Hände faßt. Nach vollständigem Durchstoßen der Seife auf einer Unterlage dreht man den Holzstab unter kräftigem Druck einige Mal zwischen den Fingern, wodurch das Zäpfchen eine Spitze bekommt. Dann zieht man mit Hilfe des Schildes die Röhre aus dem Seifenstück, schiebt das Zäpfchen mit dem Holzstabe aus der Röhre und nimmt es vorsichtig ab. Die in der Höhlung des Stabes sich etwa ansetzende Seife wird dadurch entfernt, daß man die Höhlung des herausge-

1) Pharm. Ztg. 1903, 247. 2) L'Union pharmaceutique 1903, 498.
3) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 834.

nommenen Stabes leicht gegen die ausgerundete Ecke des Schildes andrückt uud einige Mal dreht. Der Apparat ist von Sicherers Apotheke in Heilbronn a. N. zu beziehen.

Tablettae.

Anfertigung von Arzneitabletten. Um Arzneitabletten herzustellen, welche ihre Imprägnierung schnell an Flüssigkeiten abgeben, werden Pflanzenfaserstoffe (Baumwolle, Schwamm, Stroh, Torf, Holzfasern, Flachs u. dergl.) hygroskopisch gemacht, sodann mit hochprozentigen Medikamentlösungen getränkt und trocken unter hohem Druck gepreßt. D. R.-P. 141009. E. O. Moser, Berlin [1]).

Neue Vorschriften zur Bereitung von Tabletten. M. E. White und H. Rodwell [2]) brachten ein neues Bindemittel zur Herstellung von Tabletten in Vorschlag, das wegen seiner vielseitigen Anwendbarkeit und der Erfüllung aller Anforderungen, die man sowohl bezüglich der Form und des Aussehens als auch hinsichtlich der Löslichkeit an Tabletten stellt, von Interesse sein dürfte. Die Verff. verwenden als Bindemittel eine Kakaoöl-Emulsion nachfolgender Vorschrift: Kakaoöl 25 g, medicin. Seife 5 g, Tragant 0,5 g, Benzoësäure 0,25 g, Wasser zu 100 g. Die Seife wird in 25 Teilen heißen Wassers gelöst, das geschmolzene Kakaoöl zugefügt und durch Rühren emulgiert, alsdann werden die übrigen Substanzen und schließlich der Rest des Wassers hinzugegeben. Von der so erhaltenen Emulsion fügt man zu dem gut gemischten und auf Tabletten zu verarbeitenden Pulver allmählich soviel hinzu, daß die Masse gleichmäßig schwach durchfeuchtet ist und sich noch bequem durch ein Sieb schlagen läßt. Alsdann wird die Masse während einiger Stunden bez. über Nacht an der Luft getrocknet und schließlich verarbeitet. In manchen Fällen läßt sich jedes Gemisch auch sogleich in Tablettenform bringen. Wie die Kakaoöl-Emulsion, so kann auch nach Angabe der Verff. eine ätherisch-alkoholische Lösung von Kakaoöl für verschiedene Pulvergemenge mit Vorteil als Bindemittel verwendet werden, die nach folgender Vorschrift anzufertigen ist: Kakaoöl 1 g, Äther 6 g, Alkohol 6 g. Das Kakaoöl wird in der vorgeschriebenen Menge Äther gelöst, alsdann der Alkohol zugefügt. Im Übrigen verfährt man wie bei Anwendung der Emulsion.

Zur Kontrole von Arzneitabletten auf ihren Gehalt an starkwirkenden Arzneimitteln empfahl Dreser [3]) in den Fällen, wo die Elektrizität leitende, in Wasser hinreichend lösliche Substanzen vorliegen, die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auszuführen.

Tincturae.

Zur Herstellung von Tinkturen; von C. Glücksmann [4]).

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 291. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 411; d. Pharm. Centralh. 1903, 832. 3) Therap. Monatshefte 1902, 415. 4) Ztschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1903, 706.

Haltbare und klare Mischungen verschiedener Tinkturen erhält man nach Lecuyer[1]) am einfachsten durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Zitronensäurelösung (1:1 mit Spiritus). Man vermeidet auf diese Weise ohne jede erhebliche Verdünnung oder Störung der therapeutischen Wirkung die Trübungen oder Niederschläge, die sich beim Mischen viel gebrauchter Tinkturen öfters durch Ausscheidung mehr oder weniger wirksamer Stoffe bilden. Auf je 15 g des Tinkturengemisches bedarf man nur eines Tropfens der Zitronensäurelösung, um die folgenden Mischungen klar zu erhalten: Tinctura Rhei und Chinae; Tinctura Rhei und Colombo; Tinctura Gentianae, Strychni, Chinae und Colombo; Tinctura Anisi stell., Gentianae und Strychni; Tinctura Hydrastis Canadensis und Hamamelidis; Tinctura Kolae und Cocae; Tinctura Anisi stell., Ipecacuanhae, Strychni und Boldo; Tinctura Grindel. robust., Droserae und Ipecacuanhae.

Ein Beitrag zur Untersuchung der Harztinkturen; von Hans Helch[2]). Die Harze lassen sich nicht ohne weiteres perkolieren; es ist daher vorgeschlagen, die Harze vor dem Ansetzen der Tinkturen mit Bimsstein oder Seesand zu vermischen. Aber auch so läßt sich ein Verharzen des Perkolators nur bei anfangs raschem Perkolieren vermeiden. Dieses umständliche Verfahren kann man aber ganz umgehen, wenn man die Harztinktur anfangs konzentriert, z. B. 1:2,5 ansetzt, 2—3 Tage hindurch unter öfterem Umschütteln mazeriert und nun erst den Perkolator mit der mazerierten Tinktur beschickt und perkoliert. Aber auch dieses Verfahren bleibt umständlich. Arzberger empfiehlt daher eine abgeänderte Mazerationsmethode, die er »Auslaugeverfahren« nennt. Das gleichmäßig grob pulverisierte Harz wird zuerst im Verhältnis 1:2,5 mit Weingeist angesetzt, einige Tage unter öfterem Umschütteln mazeriert und das Gelöste abgegossen. Nun gibt man 1,5 Teile Weingeist auf das Harz, mazeriert abermals einige Tage und gibt das Gelöste zu dem ersten Auszug. Schließlich bringt man den Rest des Weingeistes (1 Teil) auf den Rückstand, mazeriert, gießt durch ein Seihtuch und fügt die Flüssigkeit zu den ersten zwei Auszügen. Verf. hat nach diesem Verfahren, durch Mazeration und durch Perkolation aus einigen Harzen Tinkturen hergestellt, von diesen das spezifische Gewicht, sowie in je 10 ccm der erhaltenen Flüssigkeiten den Trockenrückstand mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Wie aus dieser Zusammensetzung ersichtlich ist, hat sich auch hier wieder die Überlegenheit des Perkolationsverfahrens namentlich dem Mazerationsverfahren gegenüber gezeigt, während bei dem Auslaugeverfahren die Unterschiede geringer sind.

Darstellung von Tinctura Ferri pomata. G. Siboni[3]) empfiehlt folgende Vorschrift: Der Saft nicht allzu reifer Äpfel wird

1) Journ. de Pharm. d'Anv. 1903, Nr. 4; d. Pharm. Ztg. 1903, 361.
2) Pharm. Praxis 1903, 38.
3) Boll. Chim.-Farm. 1903, Nr. 18; d. Pharm. Ztg. 1903, 973.

Tinctura	Bereitet durch Mazeration Ausbeute	Spez. Gew. bei 15°	Trocken-Rückstand	Auslaugen Ausbeute	Spez. Gew. bei 15°	Trocken-Rückstand	Perkolation Ausbeute	Spez. Gew. bei 15°	Trocken-Rückstand
Benzoes	91,22	0,875	15,90 %	91,11	0,878	16,28 %	90,83	0,880	16,59 %
Catechu	77,22	0,983	11,72 „	79,91	0,938	12,59 „	79,91	0,942	13,43 „
Guajaci	94,16	0,878	16,05 „	93,66	0,882	16,63 „	93,66	0,882	16,63 „
Myrrhae	76,50	0,844	5,78 „	75,33	0,846	6,64 „	75,55	0,847	6,72 „

durch Zerreiben und nachheriges Ausdrücken gewonnen; hierauf kocht man ihn zwecks Koagulation des Eiweißes auf, läßt absetzen und gießt ab. Sodann wird nach den bekannten acidimetrischen Methoden der Säuregehalt bestimmt (als Äpfelsäure) und der Saft soweit verdünnt, daß er in 1000 T. 24 T. Äpfelsäure enthält. Man fügt nun feinst gepulvertes Eisen im Überschuß hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Wasserstoffentwicklung ganz aufgehört hat, filtriert hierauf, wäscht das Filter mit so viel destilliertem Wasser nach, daß der Verdampfungsverlust wieder ersetzt wird, und fügt schließlich ein gleiches Gewicht guten Malagawein zu. 1 kg dieser Tinktur enthält 17 g Ferromalat. Sie bildet eine vollständig klare Flüssigkeit. Ihr Geschmack ist nicht styptisch, wie der aller übrigen Eisenlösungen, sondern sehr angenehm und erinnert an jenen des Malagaweines und des Honigs.

Haltbare nicht reizende Jodtinktur erhält man nach A. Claret [1]) durch Zusatz von 2 Teilen Borax auf je ein Teil Jod. Etwa gebildete Jodwasserstoffsäure, welche der Jodtinktur Reizwirkungen verleiht, wird unter Bildung von Borsäure gebunden.

Über das Gelatinieren der Tinctura Kino; von Edmund White [2]). Das Gelatinieren der Tinctura Kino läßt sich, wie Verf. nachweist, durch einstündiges Sterilisieren im Dampfstrome verhindern. Eine so behandelte Tinktur war nach etwa $1^1/_2$ Jahren noch flüssig, trotzdem sie in einer nur mit Kork verschlossenen Flasche aufbewahrt worden war. Goß man einen Teil dieser Tinktur in eine Schale, die so bedeckt wurde, daß zwar der Staub abgehalten, der Zutritt der Luft jedoch nicht behindert war, dann konnte selbst nach mehreren Wochen keine Zunahme der Viskosität beobachtet werden. Eine aus demselben Kino frisch bereitete Tinktur, die nicht sterilisiert worden war, war in 10 Tagen vollständig gelatiniert und zeigte keinen adstringierenden Geschmack mehr. Es ist also die Gelatinierung der Kinotinktur auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen.

Die Darstellung haltbarer Tinctura Kino begegnet anscheinend noch immer unvorhergesehenen Schwierigkeiten, die z. T. wohl auf

1) Journ. de Chim. et Pharm. 1903, XVII, Nr. 9.
2) Pharm. Journ. 1903, 644.

der wechselnden Beschaffenheit des Kino, zum anderen Teil auf der Unzweckmäßigkeit des Extraktionsmittels beruhen mögen. Alle diese Schwierigkeiten hat G. M. Beringer[1]) unlängst auf ihre Ursachen geprüft und dabei festgestellt, daß zunächst unsere Anschauungen über die Löslichkeit des Kino einer Änderung bedürfen und ferner zur Darstellung der Tinktur nicht hochprozentiger, sondern verdünnter Alkohol am besten Verwendung findet. Guter Kino soll sich, entgegen manchen Angaben in der Literatur, nach und nach auch in kaltem Wasser gänzlich (australischer Kino) oder doch zum größten Teile lösen, vollkommen in heißem Wasser. Die Anwendung hochprozentigen Weingeistes ist nicht notwendig, da nicht, wie man bisher vielfach annahm, Pektinstoffe das Gelatinieren der Tinktur hervorrufen, sondern wahrscheinlich Phlobaphene. Man soll deshalb zur Tinkturenbereitung nur einen Kino anwenden, der vollkommen und klar in kaltem Wasser löslich ist, und verfährt dabei nach Beringer auf folgende Weise: Man reibt 100 g gepulverten Kino in einem Mörser mit 250 g verdünntem, auf 50° C. erwärmten Weingeist an. Wenn nichts mehr in Lösung geht, wird abgegossen und der Rückstand wiederholt mit warmem verdünnten Weingeist in gleicher Weise behandelt, bis das Ganze etwa 1000 ccm beträgt. Dann filtriert man und wäscht das Filter mit soviel verdünntem Weingeist nach, bis 1000 g Tinktur gewonnen sind. Die fertige Tinktur ist in kleinen, vollkommen gefüllten Fläschchen vor Licht geschützt aufzubewahren. Ein Zusatz von Glyzerin soll das Gelatinieren der Tinktur zwar auch verhindern, erschwert aber das Absetzen und Filtrieren der fertigen Tinktur außerordentlich.

Haltbare Tinctura Rhei aquosa erhält man nach W. Wobbe[2]) auf folgende Weise: 10 T. in Scheiben geschnittener staubfreier Rhabarber werden in einen Perkolator gegeben und mit einer heißen Lösung von 5 T. Natriumkarbonat in 75 T. Wasser übergossen. Man läßt 12 Stunden stehen, läßt die Flüssigkeit ablaufen, gießt noch einmal 75 T. Wasser auf und zieht abermals nach einigen Stunden ab. Nachdem diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt worden ist, wird das Perkolat unter Zusatz von 1 T. Borax im Wasserbade auf 75 T. eingedampft und endlich 20 T. Zimtwasser und 5 T. Weingeist hinzugefügt. Nach mehrtägigem Absetzen an einem kühlen Ort wird durch Watte koliert.

Zur Darstellung von Tinctura Vanillae empfahl Lorenzen[3]) die folgende Methode: 20 g Fruct. Vanillae werden möglichst fein geschnitten, mit 40 g zuvor getrocknetem Sacch. lactis zu einem gleichmäßigen groben Pulver verrieben, mit 10 g Spirit. dilut. angefeuchtet und 2 Stunden in einem gut verschlossenen Gefäß stehen gelassen, das Gemisch dann in einen Perkulator nicht zu fest eingedrückt, mit 40 g Spirit. dilut. übergossen, 8 Tage lang stehen gelassen und unter Hinzufügen von Spirit. dilut. 110 g abgezogen.

---

1) Americ. Drugg. 1903, Nr. 526; d. Pharm. Ztg. 1903, 614.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 115.
3) Pharm. Ztg. 1903, 691.

Unguenta.

Über Quecksilbervelopurin und einige andere mit Velopurin bereitete Salben; von W. Rosenberg[1]). Das Velopurin ist eine Salbengrundlage, die sich durch schnelle Bereitbarkeit und besondere Sauberkeit auszeichnet. Die Anfertigung des Präparates geschieht durch Auflösen von 60—150 g reiner Ölseife in 1000 ccm 96 %igen Alkohols. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit 50—100 g Olivenöl im Mörser durch Verreiben zu einer homogenen Salbenmasse verarbeitet. Versuche ergaben, daß die Anwendung des Quecksilbervelopurins eine angenehme und die Resorption des Quecksilbers eine sehr gute war.

Über Unguentum Paraffini, Paraffinum solidum und einen Vorschlag zur Verbesserung beider Substanzen; von Issleib[2]).

Über Cearinum solidum „Issleib", Unguentum Paraffini „Issleib" und die damit hergestellten Salben; von J. D. Riedel[3]).

Über Salben aus Cearinum solidum; von Issleib[4]).

An Stelle von Cearin »Issleib« empfahl C. Riemer[5]) *Ceresin* zu verwenden, mit welchem Salben von tadelloser Beschaffenheit zu erzielen sind.

Vina.

Kristallinische Ausscheidungen im Vinum Colchici, welche Kunz-Krause[6]) beobachtete, bestanden, wie die nähere Untersuchung ergab, aus neutralem Calciumtartrat. Verf. nimmt an, daß diese Erscheinung auf die Verwendung eines zu stark gegipsten Weines zurückzuführen ist, dessen schließlicher Gehalt an Calciumtartrat sich auf Grund der Umsetzung zwischen Calciumsulfat und dem Kaliumbitartrat des Weines erklären würde.

Vinum Chinae. Auf Grund von Versuchen, die P. Yvon[7]) angestellt hat, steigt der Alkaloïdgehalt des Chinaweines entsprechend der zugesetzten Säuremenge, und es ist dabei die Dauer der Einwirkung des Lösungsmittels von geringerer Bedeutung, als es bisher angenommen worden. Nach 24 Stunden war bereits der Höchstgehalt erreicht. Verwendet man angesäuerten Weingeist, so kann die Darstellung von Chinawein auf 48 Stunden beschränkt werden. Der so gewonnene Wein kann bis 84 % der in der Rinde vorhandenen Alkaloïde enthalten, während auf die frühere Weise höchstens 64 und manchmal nur 8 % herausgezogen wurden. Demnach schlägt Yvon folgende Vorschrift vor: 50 g gepulverte Chinarinde werden mit 100 g 60 %igem Weingeist, dem 0,6 g Salzsäure (25 %ig) zugesetzt werden, übergossen und unter öfterem Aufschütteln 24 Stunden in Berührung gelassen. Darauf wird 1 Liter Bordeauxwein zugesetzt, abgepreßt und nach mehrtägigem Stehen filtriert.

---

1) Fortschr. d. Med. 1903, Nr. 2. 2) Pharm. Ztg. 1903, 323.
3) Apoth.-Ztg, 1903, 744. 4) Pharm. Ztg. 1903, 854 u. 864.
5) Apoth.-Ztg. 1903, 869. 6) Ebenda 314.
7) Journ. de Pharm. et de Chim.; d. Pharm. Centralh. 1903, 37.

Verbandstoffe.

Die medizinischen Verbandmaterialien in alter und neuer Zeit; von Z.[1]).

Sterilisieren von Verbandstoffen. Man legt die Verbandstoffe in einen Bottich, kocht sie darin mit Sodalauge, behandelt sie hierauf mit Chlorkalklösung und übergießt sie dann mit Säurewasser. Sodann werden sie mit kaltem Wasser übergossen und mit kochendem Wasser nachgespült. Darauf bringt man sie in eine Zentrifuge, bespritzt sie dort nochmals mit kochendem Wasser, schleudert sie gut aus und trocknet sie in der Hitze. D. R.-P. 139824. E. Rothe[2]), Brüx in Böhmen.

Die Bestimmung der Karbolsäure und anderer Phenole in Verbandstoffen führte E. Barnal[3]) in folgender Weise aus: Man gibt soviel des Stoffes in eine Retorte, als ungefähr 0,2 bis 0,3 g Phenol entsprechen dürfte, fügt 75 ccm Wasser und 2—3 ccm Salzsäure zu und destilliert unter guter Kühlung 40 bis 50 ccm ab. Dann gibt man in die Retorte nochmals 50 ccm Wasser und destilliert dieselbe Menge ab. Meist ist durch diese beiden Destillationen sämtliches Phenol dem Verbandstoff entzogen. Man kann der Sicherheit halber in gleicher Weise aber noch eine dritte Destillation vornehmen. Jedenfalls muß so lange destilliert werden, bis Bromwasser im Destillat keine Trübung mehr hervorruft. Sollten sich etwa hochsiedende Phenole in der Kühlröhre bereits abgeschieden haben, so müssen dieselben mit Hilfe der Spritzflasche unter Anwendung von möglichst wenig Wasser in die Vorlage übergeführt werden. Dann werden alle festen Phenole abfiltriert, gut ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen (= P_1). Im Filtrat werden darauf die gelösten Phenole durch Bromwasser niedergeschlagen. Nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag, wäscht mit wenig kaltem Wasser aus, trocknet über Schwefelsäure und wägt (= P_2). Die Menge P_2 enthält also die Menge der vorhandenen löslichen Phenole (= Ps) und das vorhandene Brom (= B). Da nun 80 T. Brom jedesmal 1 T. Wasserstoff ersetzen, so ergibt sich das Gewicht der vorhanden gewesenen löslichen Phenole aus folgender Gleichung:

$$Ps = P_2 - B + \frac{1}{80} B = P_2 - \frac{79}{80} B.$$

Die Menge des Broms in den gewogenen Bromphenolen ermittelt man nach Erhitzen mit Kalk bis zur Rotglut als Bromsilber auf bekannte Weise. Die Gesamtmenge der Phenole (= P) ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$P = P_1 + Ps = P_1 + P_2 - \frac{79}{80} B.$$

Waren die Phenole anfangs etwa als Ester vorhanden, so müssen dieselben natürlich durch alkoholische Kalilauge vorher ver-

1) Pharm. Ztg. 1903, 932. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 292. 3) Journ. de Pharm. et Chim. XVII, 1903, Nr. 1; d. Pharm. Ztg. 1903, 184.

seift werden. Der Alkohol wird dann im Vakuum abgedunstet und erst hierauf überschüssige Salzsäure zugesetzt und destilliert.

Die bakteriologische Untersuchung von Jodoformverbandstoffen hat Thomann [1]) wiederum gezeigt, daß diese Verbandstoffe, die bekanntlich eine Sterilisation ohne weiteres nicht ertragen, nicht allgemein als keimfrei anzusehen sind. Es gelang in verschiedenen Fällen, aus ihnen noch lebensfähige Keime zu züchten. Bakterien bleiben in Jodoformverbandstoffen während einiger Zeit entwicklungsfähig; jedenfalls übt das vorhandene Jodoform keine zerstörende Wirkung auf sie aus. Es ist aber nach des Verfs. Ansicht möglich, Jodoformverbandstoffe keimfrei zu erhalten, wenn man die Gaze durch Tränken in einer Lösung des Jodoforms in Alkohol und Alkoholäther imprägniert. Hierbei zerstört der Alkohol resp. der Alkoholäther etwa vorhandene Keime und Sporen.

Über die Darstellung von Airolgaze [2]).

Herstellung einseitig wasserdichter Häutchen aus Hausenblase, Kollodium, Lack u. dergl. in endloser Form. Diese Häutchen sollen als Pflaster verwendet werden, und es soll dabei die beim englischen Pflaster als Unterlage verwendete teure Seide gespart werden. Eine konzentrierte Hausenblasen-, Kollodium- oder Lacklösung wird so weit abgekühlt, daß sie fast erstarrt ist, und in dieser dicken Form mittels einer gewöhnlichen Streichmaschine auf beiderseitig mit Paraffin (75 Teile festes und 25 Teile flüssiges) getränktes Konzeptpapier gestrichen. Darauf wird die bestrichene Papierrolle über eine heiße Trommel gezogen, wobei die Paraffinmasse schmilzt und das Hausenblasen- oder dergl. Häutchen ohne weiteres endlos abgezogen werden kann. Die Rückseite des Häutchens wird durch das Paraffin völlig wasserdicht gemacht, kann auch noch mit einer Lacklösung bestrichen werden, sodaß es nach dem Aufkleben auf die verletzte Hautstelle vom Wasser nicht angegriffen werden kann. D. R.-P. 138989. Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. E. Dieterich, Helfenberg bei Dresden.

Zur Prüfung von chirurgischem Nähmaterial; von C. Stich [3]).

Beitrag zur Catgutsterilisation, sowie Desinfektionswert der Pharmakopöepflaster; von R. Rapp [4]).

Die Sterilisation des Catguts durch Chloroform bietet nach Versuchen, welche Guerbet [5]) angestellt hat, vor der üblichen Sterilisation durch Alkoholdämpfe manche Vorzüge. Letztere machen das Nähmaterial brüchig, weshalb es auch nicht angeht, dasselbe in dem Alkohol aufzubewahren, mit dem man es sterilisiert hat. Man muß hierzu vielmehr wasserhaltigen Alkohol (90 %ig) nehmen, in welchem das Catgut sich lange Zeit gut erhält. Will man Chloroform anwenden, so gibt man in ein Reagensglas 2 ccm reines Chloroform und den entfetteten und getrockneten Catgut und schmilzt das Glas oben zu, wobei Sorge getragen werden muß, daß

1) D. Med.-Ztg. 1903, Nr. 22; d. Pharm. Ztg. 1903, 276. 2) Pharm. Ztg. 1903, 952. 3) Ebenda 224. 4) Vortrag, gehalten auf der Hauptvers. des D. Apoth.-Vereins zu München 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 632. 5) Journ. de Pharm. et Chim. 1902, XVI, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1903, 128.

der untere, das Chloroform enthaltende Teil des Glases kalt bleibt. Das läßt sich am besten dadurch erreichen, daß man erst in das trockne Glas den Catgut gibt, dann oben das Glas auszieht, erkalten läßt, nun das Chloroform einfüllt und erst jetzt zuschmilzt. Das zugeschmolzene Rohr wird dann $^1/_2$ Stunde auf 130—140° erhitzt und langsam erkalten gelassen. Dasselbe enthält dann, luftdicht verschlossen, absolut steriles und brauchbares Nähmaterial.

Jodcatgut. Das rohe Catgut wird ohne vorherige Präparierung auf Glaswickel aufgewunden und 8 Tage lang in eine 1 %ige Jodkaliumlösung gelegt. Zur Verwendung wird der Wickel in ein 3 %iges Karbolwasser gebracht, und hier werden die Fäden abgeschnitten. Das Catgut ist fest und reizt die Gewebe nicht[1]).

Über die Bedingungen beim Aufbewahren von Gummiartikeln; von A. J. Danilewski[2]). Die militärmedizinische Hauptverwaltung beim russischen Kriegsministerium hat vor Jahren angeordnet, daß Gummigegenstände in 1—2 %iger Karbolsäurelösung aufzubewahren seien. Die im Laufe der Zeit gemachten Erfahrungen führten aber nicht immer zu günstigen Ergebnissen. Verf. empfiehlt, Gummigegenstände in wohlverschlossenen Gefäßen in dunkelen und kühlen, wenn möglich nicht trockenen Räumen aufzubewahren, d. h. unter Bedingungen, die der Oxydation des Kautschuks nicht wesentlich förderlich sind. Sollten diese Anforderungen nicht immer einzuhalten sein, so wäre es zweckentsprechend, die Gegenstände zeitweilig in 1—2 %iger Karbolsäure oder Wasser mit Glyzerinzusatz stehen zu lassen und alsdann noch feucht in verschlossenen Kästen aufzubewahren.

---

1) Berl. klin. Wochenschr. 1903, 54.
2) D. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 116.

V. Medizinische Chemie.

Konservierung des Harns für analytische und kolorimetrische Zwecke. In zwei Versuchsreihen konnte W. Cronheim [1]) feststellen, daß bei Zusatz von Thymol in alkoholischer Lösung oder von Fluornatrium in wässeriger Lösung zu Harn der Brennwert des letzteren 6—9 Wochen lang unverändert erhalten bleibt, während Sterilisierung durch Erhitzen und Zusatz von Sublimat, Chloroform oder Natriumbisulfit keine genügende Konservierung bewirkt.

Einen Sedimentier-Scheidetrichter zur Harnanalyse beschrieb Kryz [2]). Derselbe besteht aus einer etwa 75 ccm fassenden Kugel, die in eine Röhre übergeht, welche bis zum Hahne 1 ccm faßt und in 0,05 ccm geteilt ist. Will man größere Flüssigkeitsmengen sedimentieren, so kann man in den oberen Hals einen eingeschliffenen Trichter einsetzen, der noch 125 ccm enthält.

Über die Verhältnisse der festen Stoffe des Harns zu seinem spezifischen Gewichte; von J. H. Long [3]). Verf. hebt hervor, daß die Schwierigkeit eines einigermaßen genauen Verhältnisses zwischen dem spezifischen Gewicht des Harns und seinen festen Bestandteilen an der Unsicherheit liegt, mit der sich die festen Stoffe direkt bestimmen lassen. Direkte Bestimmung der festen Bestandteile des Harns beansprucht eine Korrektur für die teilweise Zersetzung des Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure. Verf. hat daher mit besonderer Berücksichtigung dieser Korrektur eine neue Reihe Bestimmungen unternommen. Um die festen Substanzen zu bestimmen, benutzte er die Neubauersche Methode und berechnet das in verdünnter Schwefelsäure aufgefangene und durch Titration (Indikator: Methylorange) bestimmte Ammoniak als Harnstoff. In Kontrollversuchen, unternommen mit Lösungen mit bekanntem Gehalt an Harnstoff, Chlornatrium, Kaliumsulfat und auch bei Gegenwart von sekundärem und primärem Natriumphosphat wurde beobachtet, daß der Verlust an Ammoniak in diesen Lösungen viel geringer ist als beim Harn. Beim Vorhandensein alkalischer Phosphate entweicht

---

1) Chem. Centralbl. 1903, I, 202. 2) Ztschr. f. angew. Mikroskop. 1903, 128. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, Bd. 25, 256; d. Biochem. Centralbl. 1903.

nur Ammoniak, Kohlensäure wird zurückbehalten. Beim Abdampfen von Harn kann daher der Verlust an Ammoniak nicht allein vom Harnstoff herrühren. Wegen des Zweifels, wie das Ammoniak berechnet werden soll, ist es daher unmöglich, eine genaue Bestimmung der festen Stoffe des Harns analytisch zu erhalten. Aus 52 Bestimmungen der festen Stoffe im normalen Harn (und Vergleich derselben mit dem spezifischen Gewicht) wurde der Koëffizient 2,60 bei 25° gefunden.

Über den Nachweis des Broms im Harn; von E. Salkowski[1]). Verf. hatte zum Nachweis von Bromkalium im Harn angegeben, daß man die mit kohlensaurem Natrium und 3 g Kalisalpeter dargestellte Schmelze des zu untersuchenden Harns mit Salzsäure stark ansäuert und mit Chloroform ausschüttelt. Das Chloroform färbt sich gelb. Neue Untersuchungen haben ergeben, daß diese Vorschrift unter Umständen zu Irrtümern führen kann, welche in einem eigentümlichen Verhalten des Natrium- oder Kaliumnitrits begründet sind. Eine 2—5%ige Lösung von Kaliumnitrit mit etwa dem gleichen Volumen Salzsäure von 1,12 D. versetzt, gibt eine Gelbfärbung, welche in Chloroform und Schwefelkohlenstoff übergeht. Durch Waschen mit Wasser vermag man diese zu Irrtümern Veranlassung gebende Färbung zu entfernen. Je weniger Kaliumnitrat bei Herstellung der Schmelze verwandt wird, desto geringer ist die Gelbfärbung. Man kann aber auch die Verwendung von Kaliumnitrat ganz vermeiden ohne die Feinheit der Bromkaliumreaktion zu beeinträchtigen. In diesem Fall tritt natürlich die störende Gelbfärbung nicht auf. Im normalen Harn konnte Salkowski kein Brom nachweisen.

Über den Nachweis von Jod und Brom im Harn; von Pr. Cathcart[2]). Zum Nachweis von Brom und Jod nebeneinander im Harn empfiehlt Cathcart der Probe, die mit Schwefelkohlenstoff versetzt ist, noch Petroleumäther zuzusetzen. Das Gemisch von Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff wird durch Jod rosa bis violett gefärbt. Brom dagegen ruft in dem schwefelkohlenstoffhaltigen Petroläther keine Färbung hervor, augenscheinlich weil das Brom durch die Kohlenwasserstoffe gebunden wird. Auf diese Weise vermag man die beiden Substanzen nebeneinander zu erkennen. Bei Anwendung zu großer Mengen Chlorwasser soll man Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zusetzen. Dann sammelt sich der Petroläther wieder an der Oberfläche und ist durch Jod rosa oder violett gefärbt. Die Farbenreaktion von Jolles und Stricker[3]) zum Nachweis von Brom resp. Brom und Jod ist von Cathcart nachgeprüft worden. Er hält beide Proben für nicht fein genug.

Die Empfindlichkeit der Jodproben; von Rogovin[4]). Als Vergleichsflüssigkeiten dienten Verf. Urin und Transsudate von Patienten

---

1) Ztschr. physiol Chem. Bd. 38, 157; d. Biochem. Centralbl. 1903, 624.
2) Ebenda 165; d. Biochem. Centralbl. 1903. 3) Dies. Ber. 1902, 470.
4) Berl. klin. Wochenschr. 1903, Nr. 38; d. Biochem. Centralbl. 1903.

nach Eingabe von Jodkalium per os und Lösungen von Jod und Urin in Wasser. Verf. schreibt der Harnackschen Probe (Zusatz von Salpeter + Schwefelsäure) die größte Empfindlichkeit zu. Mit ihr konnte bei Anwendung von Chloroform oder Benzin bezw. Stärkekleister als Indikator noch nach Eingabe von 0,005 bezw. 0,002 g Jodkalium Jod im Urin nachgewiesen werden, während die Empfindlichkeitsgrenze aller anderen Proben weit höher (z. T. schon bei 0,05) liegt. Die Proben von Jolles und von Obermeyer sollen außerdem zur Verwechslung mit Indikan Anlaß geben.

Zur quantitativen Bestimmung von Jodkalium im Harn; von Heinr. Singer[1]). Zur abgemessenen Harnmenge wird, am besten im Verhältnis 10 : 1, Eisenchlorid in etwa 3 %iger Lösung zugesetzt, filtriert und vom Filtrate ein aliquoter Teil mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol, dann mit 2—3 % verdünnter Schwefelsäure und zuletzt vorsichtig mit 10—15 Tropfen einer Lösung von salpetriger Säure in konzentrierter Schwefelsäure versetzt und ausgeschüttelt. Die Klärung wird nötigenfalls durch leichtes, kurzdauerndes Anwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Die Harnflüssigkeit nebst dem Waschwasser wird so oft mit neuem Extraktionsmittel behandelt, bis, auch nach neuem Zusatze von Nitrit, keine Färbung mehr eintritt. Die auf einem feuchten Filter mit Wasser ausgewaschene Jodlösung wird schließlich mit 30 ccm einer Lösung von 5 g Natriumbikarbonat und 1 g Salzsäure in 1 l in einen Kolben gespült und mit Thiosulfatlösung titriert.

Über eine Fehlerquelle beim Nachweis von Jod im Harn; von M. Guerbet[2]). Der Nachweis von Jod in der Asche des Harns führt nicht immer zum Ziele. Da der Harn reich an stickstoffhaltigen organischen Substanzen ist, bildet sich beim Glühen leicht Cyankalium, welches in Wasser mit gelöst wird und beim Ansäuern Blausäure liefert. Zugleich wird aber Jodwasserstoff frei und sobald man Oxydationsmittel hinzufügt, vereinigt sich die Blausäure mit dem entstandenen Jod zu farblosem Jodcyan, sodaß kleine Jodmengen übersehen werden können. Diesen Übelstand vermeidet man, wenn man die Asche nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einige Augenblicke kocht, wobei die Blausäure entweicht. Alsdann verfährt man in bekannter Weise.

Ausscheidung und Bestimmung von Jod im Harn. Weitgehende Versuche haben H. Anten[3]) gezeigt, daß nach Darreichung von Jodkalium etwa 75 % der gegebenen Menge (genau 65—85 %) durch den Harn ausgeschieden werden. Die Ausscheidung beginnt sehr bald, schon in der ersten Stunde, und ist je nach der Menge des gegebenen Salzes in 40 (bei 0,5 g) bis 77 Stunden (3 g) beendet. Gleichzeitig genossene Mucilaginosa verzögern die Ausscheidung. Die Jodreaktion im Speichel verschwindet 5—6 Stunden früher als im Harn. Zur Bestimmung des Jods im Harn wurde

---

1) Ztschr. klin. Med. 1903, 157; d. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 69.
2) Journ. de Chim. et de Pharm. XVII, Nr. 7. 3) Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 48, Heft 5 u. 6; d. Pharm. Ztg. 1903, 117.

die von Baumann bei dessen Untersuchungen der Schilddrüsen angewendete Methode mit geringen Modifikationen angewendet. Der Harn wird mit Ätzkali eingedampft und verkohlt, die Kohle mit Salpeter weiß gebrannt und die Schmelze in Wasser gelöst. Die Lösung wird durch überschüssige Schwefelsäure zersetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und in letzterem das Jod kolorimetrisch bestimmt.

Die Schwefelbestimmung im Harn mittels Natriumsuperoxyd führt man nach G. Modrakowski[1]) folgendermaßen aus: In eine Nickelschale gibt man 1—2 g Natriumsuperoxyd, läßt 50 ccm Harn langsam zuträufeln, dampft im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein und setzt dann vorsichtig unter Umrühren weitere 2—3 g Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen zu. Läßt die Reaktion auf dem Wasserbade nach, so erwärmt man über einem kleinen Spiritusbrenner, nötigenfalls unter nochmaligem Zusatz von Natriumsuperoxyd, bis die Entwickelung von Wasserdämpfen aufhört und die Masse braun und dickflüssig wird. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heißem Wasser, filtriert, säuert schwach mit Salzsäure an und bestimmt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

G. Landsberg[2]) fand, daß die *Ammoniakausscheidung im Harn* bei 8 Bestimmungen bezüglich der Tagesmenge zwischen 0,441 g und 0,757 g betrug.

M. Krüger und O. Reich[3]) studierten die Methodik der *Bestimmung des Ammoniaks im Harn.* Aus ihrer Untersuchung ergibt sich, daß die Wurstersche Methode, das Ammoniak im Harn durch Destillation im Vakuum zu bestimmen, leicht ausführbar und exakt ist nach Beseitigung des Schäumens durch Zusatz von Alkohol. Zum Freimachen des Ammoniaks ist beim Harn Magnesia usta unbrauchbar, da sie eine langsame und gleichmäßige Zersetzung stickstoffhaltiger Körper, unter Bildung von Ammoniak bewirkt. Dagegen sind Kalkmilch und Barythydrat gut geeignet. Bei eiweißhaltigen Harnen empfiehlt es sich, vor der Destillation des Ammoniaks das Eiweiß durch Eintragen der festen Bestandteile des Esbachschen Reagens zu entfernen.

Zur Methodik der Ammoniakbestimmung; von Alfr. Schittenhelm[4]). Der Verf. unterzog die von Krüger und Reich (s. oben) angegebene Modifikation der Wursterschen Methode einer Nachprüfung und fand, daß sie für die Ammoniakbestimmung im Urin vorzüglich ist und sich infolge ihrer einfachen Ausführung für klinische Zwecke ausgezeichnet eignet. Bei der Anwendung der Methode zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Fäces fand jedoch eine gleichmäßig verlaufende Zersetzung stickstoffhaltiger Körper statt. Weitere Versuche ergaben, daß das angewandte Alkali (Calciumhydroxyd) die Ursache hiervon ist. Die Methode ist brauchbar, sobald an Stelle des Kalkwassers Natriumchlorid und

---

1) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 38, 562. 2) Ebenda 37, 456.
3) Ebenda 39, 165. 4) Ebenda 39, 73; d. Biochem. Centralbl. 1903, 703.

kristallisiertes Natriumkarbonat zur Alkalisierung benutzt wird. Auf diese Weise konnten genaue Werte erhalten werden bei Bestimmung des Ammoniakgehaltes vom Urin, von Fäces, von Ascitesflüssigkeit und Blut. Es müssen dabei nur einige technische Handgriffe, welche genauer beschrieben sind, zur Unterdrückung des Schäumens beobachtet werden.

Zur Kaliumbestimmung im Harne empfehlen Autenrieth und Kernheim[1]) die Fällung mit Natriumkobaltinitrit. Dieses Reagens gibt noch mit den verdünntesten Kalilösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit $Co(NO_2)_6(KNa)_3 + xH_2O$. Die Kalimengen dieses Salzes sind sehr verschieden, das Natrium vertritt es mehr oder weniger in äquivalenten Mengen. Die übrigen Alkalien und alkalischen Erden werden durch das Reagens nicht gefällt. Zur quantitativen Bestimmung werden 50 ccm des filtrierten Harns mit 6—10 ccm des Kobaltreagens gut durchgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen und der Niederschlag auf einem nicht zu kleinen, aschefreien Filter gesammelt, mit kaltem Wasser, dem einige Tropfen Reagens zugesetzt sind, abgespült und bei 110 bis 120° C. getrocknet. Den trockenen Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, verascht das Filter im Platintiegel und zieht die Asche mit heißem Wasser aus und setzt den filtrierten Auszug dem Niederschlage zu. Dann zersetzt man den Niederschlag durch gelindes Erhitzen mit 10—15 ccm 25 %iger Salzsäure, bis das Kobaltgelb mit tiefblauer Farbe in Lösung gegangen ist, die man zur staubigen Trockne eindampft. Den Rückstand übergießt man mit etwas Wasser und 10—15 ccm einer schwefelsäurefreien, etwa 18 %igen Überchlorsäure, rührt gut durch und erhitzt auf dem Wasserbade solange, bis reichlich weiße Nebel von Überchlorsäure auftreten bezw. der Rückstand staubrein geworden ist. Das trockene Gemenge der Perchlorate von Kalium, Natrium und Kobalt wird mit 10 ccm 96 %igen Alkohols, der 0,2 % Überchlorsäure enthält, gut durchgerührt und das ungelöst bleibende Kaliumperchlorat in einen gewogenen Goochtiegel gesammelt und mit überchlorsäurehaltigem Alkohol und dann mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther ausgewaschen, bis das Filtrat beim Eindunsten kaum einen Rückstand hinterläßt. Der Tiegel wird dann bei 120° C. getrocknet und gewogen. Will man das Kalium als Kaliumplatinchlorid zur Wägung bringen, so wird das trockene Kobaltgelb im Platintiegel gelinde geglüht, mit Wasser ausgezogen und der Auszug mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure zum Sirup eingedampft und mit Alkohol ausgewaschen. Die Verf. haben gefunden, daß jeder menschliche Harn, normaler und pathologer, Kalium enthält.

Eisenmenge im normalen und pathologischen menschlichen Harn. Die Eisenmenge im normalen Harn fanden A. Neumann und A. Mayer[2]) im Durchschnitt pro die zu 0,983 mg. Bei verschiedenen Krankheiten wurde eine nicht unwesentliche Steigerung

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 5.
2) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 37, 143.

der ausgeschiedenen Eisenmenge beobachtet. Ferner wurde festgestellt, daß die Eisenmenge im Harn mit der Zuckermenge steigt und fällt, wobei auf je 100 g Zucker etwa 2½ mg Eisen kommen.

Den qualitativen *Nachweis von Quecksilber im Harn* führt M. Oppenheim[1]), in einer Modifikation der Jollesschen Methode, folgendermaßen aus: 150–200 ccm Harn werden mit 5—10 ccm chlorfreier konzentrierter Salzsäure versetzt, erwärmt und hierauf 1—2 g Kaliumchlorat hinzugefügt. (Bei eiweißfreien Harnen ist der Zusatz von $KClO_3$ nicht nötig.) Man erhält dann unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit durch Wasser so lange im gelinden Kochen bis freies Chlor nicht mehr nachweisbar ist (Jodzinkstärkelösung). Dann taucht man in die Flüssigkeit ein galvanisch vergoldetes Platinblech von etwa 8 cm Länge und Breite, setzt 2—3 g Zinnchlorür und so lange konzentrierte Salzsäure (etwa 30—40 ccm) hinzu, bis die Flüssigkeit klar wird, und hält sie während einer Viertelstunde in gelindem Kochen. Das Platinblech wird nunmehr mit Wasser abgespült, in einer Schale mit flachem Boden mit verdünnter Salpetersäure (1:4) übergossen und so lange erwärmt, bis das Volumen der Säure nur noch etwa 4 ccm beträgt. Diese Flüssigkeit (event. Merkurinitratlösung) wird in einem Reagensglase mit gleichviel frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Ist Quecksilber vorhanden, so entsteht eine Gelbbraunfärbung, je nach der Menge desselben.

Untersuchungen über die Methoden zum Nachweise des Acetons im Urin; von A. Marrassini[2]). Die einzige sichere Methode für den direkten Nachweis des Acetons ist jene von Contejean, und die einzige spezifische Reaktion, welche aber nur große Mengen nachzuweisen vermag, ist vielleicht jene von Malerba. Nur der negative Ausfall der einzelnen Reaktionen hat sonst absoluten Wert, und ferner, wenn z. B. die Reaktion von Baeyer und Drewson ausbleibt, kann man sagen, daß in der untersuchten Flüssigkeit, wenn Aceton darin überhaupt enthalten ist, seine Menge notwendigerweise unter 1/600 sein muß; wenn jene von Legal ausbleibt, muß sie niedriger als 1/4000 sein etc. In der medizinischen Praxis kann man jedoch das komplizierte Verfahren von Contejean durch die Gesamtheit der andern Reaktionen ersetzen, deren vergleichende Gegenüberstellung genügend ist, um mit großer Annäherung auch die Acetonmenge zu bestimmen. Diese einfacheren Reaktionen müssen aber alle zusammen am frischen Urin und am Destillate vorgenommen werden, da nur der Vergleich ein genügend genaues Urteil gibt, während aus einer einzigen Reaktion, kein Schluß gezogen werden kann.

Über den Wert der Rieglerschen Acetessigsäurereaktion im Harn von Diabetikern; von Voltolini[3]). Die Rieglersche Reaktion, welche darin besteht, daß 15 ccm Harn mit 5—10 Tropfen

---

1) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 42, 431.
2) La Clinic. Moderna 1903, Nr. 11; d. Biochem. Centralbl. 1903, 786.
3) Ztschr. f. klin. Med. 1903, Bd. 48.

konzentrierter Schwefelsäure und einigen Kubikzentimetern einer 6 %igen Jodsäurelösung versetzt, eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung annehmen, hat große Mängel. Sie gelingt nicht immer, auch wenn die Gerhardtsche und Lipliawskische Reaktion stark positiv sind, tritt ferner auch nach Salicylsäure-, Aspirin- und namentlich Antipyringebrauch auf. Wenn dann mit Chloroform ausgeschüttelt wird, so soll bei Vorhandensein von Diacetsäure das Chloroform farblos bleiben, während etwa ausgeschiedenes Jod das Chloroform färbt. Die Probe mit Harn, der durch Formalinzusatz sicher von der Acetessigsäure befreit war, ergab, daß das Chloroform trotzdem farblos blieb; ebenso blieb das Chloroform farblos bei Aspirin- und Antipyrinharnen.

Rechtsmilchsäure als abnormer Bestandteil des Harns nach schweren epileptischen Anfällen konnten Innoye und Saiki[1]) nachweisen. Die Ausscheidung derselben ist zurückzuführen auf den infolge der Krämpfe auftretenden Sauerstoffmangel. Wird Sauerstoffmangel künstlich erzeugt, indem man Tiere in einer sauerstoffarmen Atmosphäre atmen läßt oder die Verarmung des Blutes an Sauerstoff durch vorsichtige Vergiftung mit Kohlenoxyd herbeiführt, so enthält der Harn dieser Tiere reichlich Rechtsmilchsäure.

Die Bestimmung der Oxalsäure im Harn geschieht nach Albahary[2]) zweckmäßig wie folgt: Man versetzt die innerhalb 24 Stunden gesammelte Urinmenge mit 50 ccm 10 %iger Sodalösung, dampft auf dem Wasserbade bis zu 1/3 des ursprünglichen Volumens ein und fügt 20 ccm einer wässerigen Lösung aus 10 T. Chlormagnesium und 20 T. Chlorammonium in 100 T. zu, wodurch die Phosphate gefällt werden. Man versetzt dann mit gewaschener Tierkohle, dampft weiter bis zu 1/4 des ursprünglichen Volumens ein und filtriert an der Pumpe von den nunmehr ausgeschiedenen Phosphaten, den Schleimsubstanzen und der gleichzeitig ausgeschiedenen Harnsäure ab. Das Filtrat wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und 12 Stunden bei Seite gestellt, dann wieder filtriert und dem Filtrat ein geringer Überschuß Chlorcalcium und Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben. Darauf läßt man wieder 12 Stunden stehen und sammelt das ausgeschiedene Calciumoxalat auf einem Filter. Das Oxalat wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert. Man kann es auch einäschern und die Oxalsäure aus der Menge des gewonnenen Kalkes berechnen.

Haematurie durch Oxalsäure nach Rhabarbergenuß; von H. Schultheß[3]). Nach Genuß von etwa 100 g Rhabarbergemüse wies ein 7jähriger Knabe bei völligem Wohlsein folgenden Harnbefund auf: Menge 80 ccm, gleichmäßig rotbraun, dichroitisch, leicht getrübt, Reaktion sauer, spez. Gew. 1,029. Spektroskopisch ließ sich auf Zusatz von Schwefelammon und Kalilauge reduziertes

1) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 37, 203.
2) Rép. de Pharm. 1903, Nr. 8; d. Pharm. Ztg. 1903, 735.
3) Korrespdbl. Schweiz. Ärzte 1903, Nr. 18; d. Ther. Mnth. 1903, 551.

Hämoglobin nachweisen. Die Hellersche Blutprobe war positiv, im Filtrat Eiweiß vorhanden, im zentrifugierten Sediment reichlich rote Blutkörperchen. Nach zwölfstündigem Stehen schieden sich reichlich Oxalatkristalle ab. Innerhalb 12 Stunden waren 0,217 g Oxalsäure abgeschieden.

Ein neues Urometer empfiehlt G. Sellier[1]).

Einen Apparat zur quantitativen Harnstoffbestimmung empfiehlt Denigès[2]).

Der Harnstoffgehalt im menschlichen Harne ist nach den Untersuchungen von Moor[3]) bisher zu hoch angenommen worden. Dem Verf. war es aufgefallen, daß man aus dem Harne stets bedeutend weniger Harnstoff gewinnen konnte, als man nach der Harnstoffbestimmung erwarten mußte. Eine genaue Nachprüfung der Methoden ergab, daß das Gewicht des vorsichtig extrahierten Harnstoffes dem Harnstoffgehalte des Harnes entspricht, daß aber der extrahierte Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur meist mehr als die Hälfte seines Gewichtes an kristallisiertem Permanganat zersetzt. Dieser leicht oxydierbare Bestandteil des Harnextraktes konnte selbst durch Amylalkohol nicht vom Harnstoffe getrennt werden. Man kann aber zum Ziele kommen, wenn man nach mäßiger Oxydation des neutralen Harns mit Zinkpermanganat den Harnstoff durch Äthyl-Amylalkohol extrahiert, wobei er frei von Beimengungen erhalten wird. Der äthyl-amylalkoholische Auszug wird am zweckmäßigsten mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung unter Verwendung einer 10 %igen Lösung von Kaliumhydroxyd in Amylalkohol als Indikator titriert. Der wahre Harnstoffgehalt des normalen menschlichen Harnes ist bisher um das Doppelte überschätzt worden.

Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn; von O. Folin[4]). Verf. hat bereits früher[5]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Harne veröffentlicht, die im Wesentlichen darauf beruht, daß der Harnstoff durch Erhitzen mit Magnesiumchlorid und Salzsäure zersetzt und das entstandene Ammoniak unter Zusatz von Alkali abdestilliert wird. Verf. hat nun diese Methode, Bezug nehmend auf eine Kritik von Arnold und Mentzel, einer Nachprüfung unterzogen und sich von der Brauchbarkeit derselben neuerlich überzeugt. Zur Erzielung brauchbarer Werte empfiehlt Verf. folgende Anwendungsform: 3 ccm Harn werden genau abgemessen und mit 20 g Magnesiumchlorid und 2 ccm konzentrierter Salzsäure in einer Erlenmeyer-Flasche unter Anwendung eines Sicherheitsrohres von besonderer Konstruktion gekocht. Nachdem das überschüssige Wasser weggekocht ist, muß das Kochen noch 45 Minuten lang unter vorsichtigem Erhitzen fortgesetzt werden. Sodann wird mit Wasser verdünnt, in einen Literkolben gespült und das Ammoniak nach Zusatz von 7 ccm

1) d. Pharm. Ztg. 1903, 627. Abbild. 2) Ebenda 992. Abbild.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 40.
4) Ztschr. physiol. Chem. 1902, 36, 333. 5) Dies. Ber. 1901, 432.

20 %iger Natronlauge abdestilliert. Die Destillation muß 1 Stunde lang fortgesetzt werden, damit sich die Zersetzung entstandener Cyanursäure in vollständiger Weise vollzieht. Jedes im Destillate erhaltene Kubikzentimeter $^{n}/_{10}$ NH_3 entspricht 3 mg Harnstoff. Eine Korrektur für das im Harn vorgebildete Ammoniak muß gesondert ermittelt werden. Kontrollversuche ergaben, daß Harnsäure und Hippursäure unter den angegebenen Bedingungen kein Ammoniak liefern. Ob das Kreatinin des Harnes eine Fehlerquelle bildet, ist noch nicht sichergestellt; doch kann der sich hieraus ergebende Fehler nach Verfs. Meinung 1 % kaum übersteigen.

Zur Bestimmung des Harnstoffs mit Quecksilbernitrat verwendet J. H. Long[1]) eine Quecksilbernitratlösung, von welcher 20 ccm genau 200 mg Harnstoff in 20 ccm Flüssigkeit angeben. Die Endreaktion ist erreicht, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer N.-Sodalösung einen deutlichen gelben Niederschlag gibt. 25 ccm des frischen Harns werden mit ebensoviel Barytlösung versetzt und 20 ccm des mit Salpetersäure gegen Lackmus genau neutralisierten Filtrats zur Titration benutzt. Von der Gesamtmenge an verbrauchter Quecksilberlösung wird die durch Harnsäure, Ammoniak und Kreatinin verbrauchte Menge abgezogen (für normalen Harn 2,00 ccm), ferner die für Chloride nötige Menge. Die den nunmehr verbleibenden Kubikzentimetern Quecksilbernitratlösung entsprechende Menge Harnstoff wird einer Tabelle entnommen, welche mit der Formel: $y = 8{,}66 + 1{,}217x - 0{,}345x^2 + 0{,}03665x^3$ berechnet ist auf Grund der analytischen Daten:

Harnstoff in 20 ccm	Verbrauchte Hg-Lösung	1 ccm Hg-Lösung = Harnstoff
100 mg	10,45 ccm	9,57 mg
200 „	20,00 „	10,00 „
300 „	29,47 „	10,18 „
400 „	38,72 „	10,33 „

Harnstoffbestimmung. F. Erben[2]) prüfte die Methoden von Liebig-Pflüger, Mörner-Sjöquist, Schöndorff und Moor. Die beiden ersteren stimmen in ihren Ergebnissen nahezu überein, sind etwas zu hoch, genügen aber für klinische Beobachtungen. Die genaueste Methode für wissenschaftliche Bestimmungen ist die von Schöndorff, welche aber etwas kompliziert ist. Das Verfahren von Moor gibt viel zu niedrige Resultate.

Harnstoffbestimmung in zucker- und eiweißhaltigem Harn; von M. Bernard[3]). Verf. kam auf Grund verschiedener Versuche zu dem Ergebnis, daß die vorherige Entfernung von Eiweiß und Zucker bei der Harnstoffbestimmung nicht notwendig ist und Verluste an Harnstoff bedingt. Verf. empfiehlt in 5 ccm Harn den Harnstoff direkt im Dupréschen Apparat zu bestimmen.

1) d. Chem. Centralbl. 1903, II, 313. 2) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 38, 544. 3) Pharm. Ztg. 1903, 100.

Harnsäurebestimmung im Urin; von Friedr. Eschbaum[1]). Vor einiger Zeit empfahl Ruhemann einen Apparat zur schnellen Bestimmung der Harnsäure im Urin, der auf der Beobachtung mehrerer französischer Forscher beruht, daß Harnsäure Jod bindet. Wie Max Huppert fand, kann durch Titration mit Jod reine Harnsäure quantitativ bestimmt werden. Ruhemann bringt in eine graduierte Röhre, die er *Uricometer* nennt, Schwefelkohlenstoff bis zu einer bestimmten Marke, dann bis zur anderen Marke Jodlösung und schließlich unter Umschütteln so viel Urin, bis Entfärbung des Schwefelkohlenstoffes eingetreten ist. Den Gehalt des Urins an Harnsäure liest man an einer Skala ab. Verf. erhielt mit dem Uricometer keine übereinstimmenden Ergebnisse. Ruhemann bemerkt hierzu, daß sein Apparat ein gutes und schnelles Urteil über die Harnsäureschwankungen des Urins bei demselben Individuum ermöglicht, wenn er auch einen Vergleich mit der Hopkinsschen oder Salkowskischen Methode nicht aushalten kann. Verf. weist darauf hin, daß noch eine Reihe anderer Stoffe im Harn vorkommt, die ebenso wie Harnsäure Jod entfärben, es würde festzustellen sein, in welchem Verhältnis sie zur Harnsäure stehen. Als bestes Verfahren zur exakten Bestimmung der Harnsäure im Harn empfiehlt Verf. das von Hopkins, und zwar gibt er der gewichtsanalytischen Bestimmung den Vorzug. Man gibt zu 100 ccm Harn, den man unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes auch abwägen kann, in einem Erlenmeyerkolben 30 g reinen Salmiak, verschließt mit einem Korkstopfen, setzt in Wasser von nicht über 44° und schüttelt häufig um. Nachdem sich der Salmiak gelöst hat, beginnt das Ammoniumurat sich auszuscheiden, und schon nach 2 Stunden kann abfiltriert werden (Zusatz von etwas Ammoniak nach dem Auflösen des Ammoniumchlorids beschleunigt das Absetzen). Nun wird 2—3mal mit einer kalt gesättigten Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. Alsdann stößt man das Filter durch und spült den Niederschlag mittelst heißen Wassers in eine kleine Porzellanschale, in die man vorher etwa 1,5 g reine Salzsäure gebracht hat, dampft auf dem Wasserbade auf 10—15 g ein (erhitzt muß auf alle Fälle werden, um das Ammoniumurat sicher zu zersetzen), läßt erkalten und bringt nach mehreren Stunden die aus reiner Harnsäure bestehende Ausscheidung, die oft ganz wenig gefärbt ist, auf ein kleines Filter (4—5 cm Durchmesser), das man bei 105—110° $^1/_2$ Stunde getrocknet und gewogen hat, wäscht so lange mit kaltem destillierten Wasser aus, bis das Ablaufende mit Salpetersäure und Silbernitrat keine Trübung mehr gibt, trocknet und wägt bei 105—110°. Die gefundene Zahl gibt den Harnsäuregehalt in Prozenten an, nachdem man für je 15 ccm der Flüssigkeit, aus der die Harnsäure mittelst Salzsäure abgeschieden worden ist, je 1 mg zuaddiert hat. Das zum Waschen benutzte Wasser kann unberücksichtigt bleiben.

Untersuchungen mit dem *Uricometer* nach Ruhemann,

---

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 1903, 420.

welche K. Aschoff[1]) behufs quantitativer Bestimmung der Harnsäure im Harn angestellt hat, führten ebenfalls zu dem Ergebnis, daß mittelst dieser Jodmethode übereinstimmende Werte mit der gewichtsanalytischen Methode nicht zu erzielen waren. Erstere Methode ergab z. B. Werte von 0,0097—0,0197 %, während dieselben Harne, nach letzterer Methode geprüft, Werte von 0,023 bis 0,036 % lieferten.

Volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Harne; von Adolf Jolles[2]). Von Harnen bis zu einem spezifischen Gewichte von 1,028 werden 100 ccm, bei konzentrierten Harnen 50 ccm entnommen und in einem etwa 500—600 ccm fassenden Becherglase mit ca. 10 g festem Ammoniumacetat versetzt, mit einem Glasstabe umgerührt und soviel konzentriertes Ammoniak tropfenweise zugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak riecht. In der Regel genügen etwa 3—5 ccm Ammoniak. Nach ca. 4stündigem ruhigem Stehen wird durch ein Schleichersches Filter filtriert, der im Becherglase verbleibende Rückstand mit 10%iger Ammoniumkarbonatlösung gewaschen nnd die Lösung ebenfalls filtriert. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird hierauf mit der Ammoniumkarbonatlösung in Portionen von etwa 10 ccm so oft ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt, was in der Regel nach etwa 9—10maligem Auswaschen erreicht wird. Hierauf wird das Filter samt dem Niederschlage in noch feuchtem Zustande auf einem entsprechend großen Uhrglas ausgebreitet, und der Niederschlag mit heißem destilliertem Wasser quantitativ in das zur Fällung benutzte Wasserglas abgespritzt. Man bringt hierauf in das Becherglas 0,1—0,2 g chemisch reine Magnesia und kocht den Inhalt des Becherglases so lange, bis angefeuchtetes rotes Lackmuspapier von den entweichenden Dämpfen nicht mehr gebläut wird, was nach ½—¾ stündigem Kochen erreicht wird. Hierauf wird der Inhalt des Becherglases durch Abspritzen des Glasrandes auf ungefähr 250—300 ccm gebracht und 10 ccm einer Schwefelsäurelösung vom spez. Gew. 1,4 hinzugesetzt. Nunmehr erhitzt man zum Kochen und oxydiert mit einer Pergamentlösung, welche 8 g in 1 l enthält, und zwar setzt man nur je 1 ccm auf einmal zu. Die ersten Permanganatzusätze werden von der Harnsäure sofort reduziert, etwa bis zu dem Momente, wo der Endpunkt der Folinschen Titration erreicht ist. Dann folgt eine Periode, wo die jeweilig zugesetzten Kubikzentimeter Permanganat erst nach mehreren Minuten Kochdauer verschwinden. Gegen Ende der Oxydation — und dies ist gewissermaßen der dritte Abschnitt — tritt Abscheidung von Mangansuperoxyd ein, welches aber bei weiterem Erhitzen in Lösung geht. Erst wenn die durch den letzten Permanganatzusatz erfolgte Abscheidung von Mangansuperoxyd bei 20—25 Minuten langem Kochen nicht mehr reduziert wird, dann ist die Oxydation als beendet anzusehen. — Sobald

1) d. Pharm. Centralh. 1903, 492.
2) Wien. klin. Wchschr. 1903, No. 10.

während der Oxydation der Inhalt des Becherglases ca. 50 ccm beträgt und der Endpunkt noch nicht erreicht ist, setzt man neuerdings etwa 150 ccm destilliertes Wasser hinzu und oxydiert so lange, bis die durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Abscheidung von Mangansuperoxyd nach 20—25 Minuten langem Kochen nicht mehr verschwindet. Nach beendeter Oxydation wird der Inhalt des Becherglases auf 25 ccm eingedampft, die geringe Braunsteinabscheidung mit etwas Oxalsäure entfernt, die Wände des Becherglases — am besten unter dem Strahle der Wasserleitung — gut gekühlt. Nunmehr bringt man ein Stückchen Lackmuspapier in das Becherglas und setzt von einer Lauge von 32° Bé. je 1 ccm unter Umrühren auf einmal zu, wobei nach jedesmaligem Laugenzusatze das Becherglas gekühlt wird. Wenn die Wände des Becherglases von dem Strahle der Wasserleitung umspült werden, erlangt die Flüssigkeit nach jedesmaligem Laugenzusatze in wenigen Minuten die erforderliche Normaltemperatur. Sobald das Lackmuspapier eben alkalische Reaktion anzeigt, ist die Neutralisation beendet. Man bringt hierauf den Inhalt des Becherglases, dessen Volumen in der Regel etwa 60 ccm beträgt, quantitativ in das 450—500 ccm fassende Schüttelgefäß des Azotometers, spült das Becherglas 2—3 mal mit je 8—10 ccm destilliertem Wasser nach und bestimmt den Stickstoff wie üblich. Die Formel für die Berechnung der Harnsäure aus dem abgelesenen Stickstoffvolumen lautet: $x = v \frac{3\,(b - w)\,1{,}2540}{760\,(1 + 0{,}00366\,t)}$, wobei x die Harnsäuremenge in Milligrammen, v die abgelesenen Kubikzentimeter Stickstoff, b den Barometerstand, t die Temperatur und w die dieser Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes bedeuten.

Bemerkungen zu der von Riegler angegebenen Harnsäurereaktion, die darin besteht, daß Phosphormolybdänsäure in alkalischer Lösung mit Harnsäurelösung eine intensive Blaufärbung gibt[1]), machte S. Rosenberg[2]). Rosenberg hält die Reaktion im Prinzipe nicht für neu, da er sie bereits 1890 angegeben habe, nur daß er statt der Phosphormolybdänsäure die Phosphorwolframsäure anwandte. Bei weiterer Beschäftigung mit der Reaktion, die auf einem Reduktionsprozesse beruht, fand Rosenberg, daß die Reaktion zur Feststellung der Harnsäure nicht verwendbar ist, da alle möglichen anderen reduzierenden Substanzen, wie sie unter normalen und pathologischen Bedingungen im Harn vorkommen, die gleiche Farbenerscheinung hervorrufen. Solche Substanzen sind z. B. Tannin, Hydroxylamin, ein paar Tropfen Blutserum mit Ammoniak alkalisiert, Traubenzucker u. s. w.

Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn empfehlen F. Dimmock und W. Branson[3]) folgendes Verfahren: Man erwärmt 100 ccm des Harns auf 40°, sättigt dann mit 31 g Ammoniumchlorid und läßt nun bei gewöhnlicher Temperatur 2—12 Stunden

1) Dies. Ber. 1902, 475. 2) Med. Blätter 1902, 480.
3) d. Pharm. Ztg. 1903, 635.

d. h. so lange stehen, bis das bei 15° unlösliche Ammoniumurat sich ausgeschieden hat. Darauf wird klar abgegossen und der Rest durch ein 5½ cm breites Filter gegossen. Der Niederschlag wird mit wenig schwach ammoniakalischem Wasser gut gewaschen, bis Silbernitrat im Ablaufenden nach dem Ansäuern nur noch eine schwache Opalescenz erkennen läßt. Der Niederschlag wird dann mit dem Filter in die Entwicklungsflasche eines Urometers gegeben und mit Hilfe von Hypobromitlösung in der üblichen Weise der Harnstoff bestimmt.

Zur klinischen Bestimmung des Gesamtgehaltes von Purin im Harn mittelst Purinometers; von W. Hall[1]). Die vorgeschlagene Methode bezweckt ein approximatives, schnelles Resultat und erlaubt auch eine genaue Stickstoffschätzung des Niederschlags. Das Purinometer besteht aus einem graduierten Zylinder, der durch einen Glashahn in zwei Hälften geteilt ist. 90 ccm Harn und 20 ccm einer Lösung von Ammoniak, Magnesia und Talk werden in den Apparat eingefüllt und die abgeschiedenen Phosphate in die untere Hälfte zum Absetzen gebracht. Der Glashahn wird dann zugedreht und zu der oberen klaren Flüssigkeit wird eine bestimmte Menge ammoniakalischer Silberlösung zugefügt. Nach 24 Stunden wird die Höhe des erhaltenen Niederschlages abgelesen und der Stickstoff nach einer beigegebenen Tabelle bestimmt.

Über Bestimmung der stickstoffhaltigen Urinbestandteile mit Sublimat; von E. Freund und R. Fellner[2]). Die Verff. haben gefunden, daß die einzelnen stickstoffhaltigen Bestandteile des Urines in einer Portion nacheinander dadurch von einander zu trennen sind, daß man den Urin unter gewissen Kautelen mif Sublimat-Lösung nebst Zusätzen von Säuren und Salzen versetzt. Gibt man zu 50 ccm Urin zunächst Salzsäure bis zu schwach saurer Reaktion (Alizarinorangefärbung), dann genügende Menge wässeriger konzentrierter Sublimatlösung (ein Tropfen der Mischung soll bei Alkalisierung mit Natriumkarbonat gelben Niederschlag geben), setzt dann wenige Tropfen einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natron nebst Essigsäure bis zum Verschwinden freier Salzsäure zu, dann entsteht ein Niederschlag, der Harnsäure sowie Xanthinbasen in schließt, ohne auch nur Spuren von Kreatinin zu enthalten. Aus dem Filtrate von diesem ersten Niederschlage läßt sich das Kreatinin nebst dem Ammoniak durch Zusatz des gleichen Volumens einer 50 % Lösung von essigsaurem Natron vollkommen ausfällen. Die Trennung beider Substanzen geschieht durch Lösung in Salzsäure, Fällung des Ammoniaks als Oxydimercuriammoniumjodid und Bestimmung desselben nach Kjeldahl oder durch Titration des Quecksilbergehaltes mittelst Cyankali und Silbernitrat. In einem Teile des Filtrates von der Kreatinin-Ammoniakfällung wird zunächst der Quecksilbergehalt mittelst Cyantitrierung festgestellt und dann in einem der Menge von 20 ccm Urin entsprechenden Anteile auf je

1) Wiener klin. Wochenschr. 1903, Nr. 14; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Ztschr. f. phys. Chem. 36, 401; d. Biochem. Centralbl. 1903, 184.

0,7 g Sublimat 3,5 ccm rauchender Salzsäure zugesetzt; bei Alkalisierung mit Natriumkarbonat fällt dann nur Harnstoff als Quecksilber-Verbindung aus. Aus dem Filtrate nach der Harnstofffällung läßt sich durch Zufügung von Sublimat-Lösung ein reichlicher gelbbrauner Niederschlag erzeugen, der alle noch vorhandene stickstoffhaltige Substanz enthält. Nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff ließ sich nebst Hippursäure ein anderer sauer reagierender Repräsentant des Extraktivstickstoffes auffinden. Eiweißhaltige Urine müssen vor Inangriffnahme mit Salzsäure bis eben zum Erscheinen freier Säure angesäuert und koaguliert werden. Pepton, Urobilin und Albumosen mengen sich dem Niederschlage der Alloxurkörper bei. Zucker hindert das Verfahren in keiner Weise.

Zur Diagnose der Pentosurie mit dem Pentosereagens; von M. Bial[1]). Zum Nachweis von Pentosen im Harne gab Bial[2]) ein Reagens an, bestehend aus Orcin 1—1,5 g, 500 g rauchender Salzsäure und 25—30 Tropfen 10%iger Eisenchloridlösung. Werden 4—5 ccm dieses Reagens mit 2—3 ccm Harn solange erhitzt, bis eben die erste Blase aufsteigt, dann färbt sich der Urin bei Anwesenheit von Pentosen grün, oder es scheidet sich auch ein grüner Farbstoff ab. Diese Reaktion leidet an dem Übelstande, daß bei längerem Kochen aus anderen als Pentoseurinen Farbstoff gebildet wird, was auch zu einer grünlichen Färbung und so zu Verwechselungen führen kann. Verf. hat daher nach weiteren Versuchen sein Verfahren modifiziert. Das Reagens besteht nunmehr aus 500 ccm 30%iger Salzsäure, 1 g Orcin und 25 Tropfen Liqu. Ferri sesquichlorati. Man erhitzt 4—5 ccm dieses Reagens zum Sieden, entfernt das Reagierglas vom Feuer und läßt von dem verdächtigen Urin einige Tropfen, höchstens 1 ccm zufließen. Handelt es sich um einen pentosurischen Urin, so entsteht sofort oder rasch nachher eine prachtvoll grüne Färbung. Diabetische und normale Urine sowie solche mit leicht spaltbaren Glykuronsäuren geben keine Reaktion.

Pentosurie und Pentosereaktionen. Brat[3]) hat eingehendere Studien über die Reaktionsbedingungen bei den Pentosereaktionen angestellt, wobei er fand, daß die günstigste Temperatur für die Orcinsalzsäurereaktion nicht beim Sieden, sondern bei 90—95° liegt. Das spektroskopische Bild der nachherigen Ausschüttelung mit Amylalkohol fällt klarer und zuverlässiger aus, wenn die Reaktion im Wasserbade bei jener Temperatur vorgenommen wird, da dann der für Pentose charakterische Körper allein mit dem Orcin in Reaktion tritt. Die erwähnte Bialsche Modifikation der Orcinsalzsäureprobe ist nur bei starkem Ausfall für die Anwesenheit von Pentosen beweisend, sie wird auch von Harnen, die nur eine pathologisch vermehrte Glykoronsäureausscheidung zeigen, gegeben; dennoch ist ihr, da sie empfindlich ist, ein gewisser Wert

1) Deutsche med. Wochenschr. 1903, 477. 2) Dies. Bericht 1902, 488. 3) Centralbl. f. Bakt. Bd. XXXIII. No. 13/14, 404; d. Pharm. Centralh. 1903, 479.

zur Ausscheidung der auf Pentosurie verdächtigen Fälle zuzuerkennen.

Pentosereagens stellt K. Aschoff[1]) aus 1 g Orcin 500 ccm Salzsäure (1,151) und Liquor Ferri sesquichlorati (bis zur deutlichen Gelbfärbung) her. Das so bereitete Reagens gab, zum Kochen erhitzt, nach Zusatz einiger Tropfen Pentoseharn rasch eine stark grüne Färbung. Die Empfindlichkeit dieses Reagens steht dem von Klönne und Müller, welches etwas dunkler gefärbt erscheint, in keiner Weise nach.

Über Zuckerbildung im Organismus bei Glykurie und über den Nachweis der pathologischen Ausscheidungen; von E. Laves[2]).

Eine empfindliche, einfache und rasch ausführbare Zuckerprobe mit oxalsaurem Phenylhydrazin; von E. Riegler[3]). Man gießt in ein größeres Reagensglas 1 ccm (20 Tropfen) Harn oder Zuckerlösung, fügt eine Messerspitze oxalsaures Phenylhydrazin und 100 ccm Wasser hinzu und kocht unter Umschütteln über einer kleinen Flamme, bis alles gelöst ist. Nun gibt man 10 ccm einer 10%igen Kalilauge hinzu, schließt das Reagensglas mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch. Ist Zucker vorhanden, so wird die ganze Mischung sofort oder innerhalb einer Minute eine schön violette Farbe annehmen. Eine erst spät auftretende Färbung ist nicht maßgebend, dieselbe muß sehr bald während des Schüttelns auftreten. Man kann mit dieser Methode den Zucker noch in 0,05%iger Lösung nachweisen. Der Vorteil dieser Methode vor derjenigen, die den Zucker als Phenylglukosazon darstellt, besteht einerseits in der rascheren Ausführung (etwa 3 Minuten), und andererseits hat man eine mikroskopische Untersuchung von Krystallformen nicht mehr vorzunehmen. Die Gegenwart von Eiweiß stört die Ausführung dieser Probe nicht. Das oxalsaure Phenylhydrazin ist ein in prachtvollen Blättchen krystallisierender Körper, der sich unbegrenzt lange Zeit aufbewahren läßt. Es wird dargestellt, indem man 20 g salzsaures Phenylhydrazin in 300 ccm Wasser bis zur Lösung erhitzt und 10 g oxalsaures Ammonium, in 100 ccm Wasser gelöst, hinzufügt. Die sofort sich ausscheidenden Kristalle werden nach erfolgter Abkühlung auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei der Zuckerreaktion mit alkalischer Kupferlösung kann ein wesentlicher Bestandteil des Reagens, wie E. Schaer[4]) nachgewiesen hat, nämlich das Natriumhydroxyd, durch Calcium- und Baryumhydroxyd und Magnesiumoxyd ersetzt werden, ebenso durch Alkalikarbonate und Borax. Auch einige Alkaloïde, wie Piperidin, Coniin und Nikotin wirken bei Gegenwart von Glykose reduzierend auf Kupferoxyd ein, während Natriumphosphat, Natriumsalicylat, Natriumnitrit und Aluminiumacetat sich indifferent verhalten. Verf. zieht aus seinen Befunden den für die Harnanalyse bemer-

1) Pharm. Centralh. 1903, 494. 2) Pharm. Ztg. 1903, 494, 506.
3) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 266. 4) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 42, 5.

kenswerten Schluß, daß diese aktivierende Wirkung mancher selbst schwach alkalischer Stoffe auf die Kupferoxydsalze vielleicht eine gewisse Berücksichtigung verdient, weil unter Umständen selbst kleinere Mengen basischer Substanzen in pathologischem Harn durch einfache Anwendung von Traubenzucker und neutraler Kupfersalzlösung erkannt werden können.

Reduktion alkalischer Kupferlösung durch Glykose bei gewöhnlicher Temperatur. 40 g Kupfersulfat und 3 g Ammoniumchlorid werden in 160 ccm Wasser gelöst, andererseits 130 g Ätznatron in 600 ccm Wasser und dieser Lösung nach dem Abkühlen 80 g Weinstein zugefügt. Nach dem Abkühlen beider Lösungen wird die Kupferlösung ganz allmählich der Lauge zugemischt und auf 1 Liter aufgefüllt. Die Flüssigkeit ist nur zu dekantieren, jedes Filtrieren aber zu vermeiden. Diese Moniersche Kupferlösung trennt sich beim Schütteln mit reichlich zugesetztem 90—92 %igen Weingeist in zwei Schichten. Die untere tiefblaue, ölig-dickliche Schicht benutzt Gawalowski [1]) als Reagens für den Glykosenachweis ohne Erhitzung. Die tief lasurblaue Kupferlösung vom spez. Gewicht 1,409—1,412 ist unter Lichtabschluß an einem kühlen Orte unter 18° aufzubewahren; sie enthält nach der Analyse in der Hauptsache Ammoniumcupritartrat. Über 20° scheidet sie Kupferoxydul aus. Glykose wirkt unter 20° schnell reduzierend, während Saccharose selbst nach sechzehnstündiger Einwirkung keine Reduktion bewirkt. Eine Verdünnung der Kupferlösung durch die zuckerhaltige Flüssigkeit beeinflußt die Genauigkeit der Reaktion nicht, dabei wirkt das Reagens bei einem Gehalt von 0,05 % Glykose noch einwandfrei. Das gelegentliche nicht pathologische Auftreten von Zucker im Harn würde also unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Reagens liegen.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn benutzt A. J. Salm [2]) folgende drei Lösungen: eine wässerige Kupfersulfatlösung (Lösung A), die im Liter 35 g $CuSO_4$ und 5 ccm H_2SO_4 enthält, eine Seignettesalzlösung (Lösung B), die im Liter 150 g Seignettesalz und 300 ccm NaOH (spez. Gew. 1,32) enthält, und eine 5 %ige wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Lösung C). Man vermischt je 10 ccm der Lösung A und B und 5 ccm der Lösung C, erhitzt zum Sieden und läßt den zu untersuchenden Harn aus einer Bürette zutropfen, bis die Lösung eine braunschwarze Farbe annimmt; sind hierzu n ccm Harn erforderlich, so enthält 1 l Harn $\frac{41}{n}$ g Glukose.

Ein vereinfachtes jodometrisches Verfahren zur Zuckerbestimmung, welches als Verbesserung der Lehmannschen Methode bezeichnet wird, empfiehlt Citron [3]). In einer dünnen Porzellanschale bringt man 1 ccm Zuckerharn mit 20 ccm Fehlingscher

---

1) Ztschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1903, 1147. 2) Chem. Centralbl. 1903, II, 1150. 3) D. Med.-Ztg. 1903, No. 95; d. Pharm. Ztg. 1903, 982.

Lösung und etwas Wasser zum Sieden und filtriert die kochende Flüssigkeit durch ein Filter, auf dem sich etwas fein gepulverter Bimstein befindet, der jede Spur Kupferoxydul quantitativ zurückhält. Der Filtriertrichter steckt in einem kleinen Kolben mit seitlichem Ansatzrohr, an das sich ein T-Stück und ein großer Gummiball anschließt. So wird eine Saugvorrichtung geschaffen, die den Filterprozeß ungemein abkürzt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und 1 g Jodkalium zugesetzt, worauf sofort die Abscheidung des gelben Jodürs beginnt. Es erfolgt dann Zusatz von Stärkelösung und Titrierung mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfat. Die Bürette kann dabei so graduiert sein, daß die verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat den Zucker direkt in Prozenten angeben.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Zucker haben Ley und Dichgans[1]) angegeben. Dieselben lassen den Traubenzucker zunächst in bekannter Weise mit Fehlingscher Lösung ausfällen, jedoch mit dem Unterschiede, daß von letzterer ein Überschuß angewendet und dieser dann zurücktitriert wird. Als geeigneter Körper zur exakten Ausfällung von Kupfer erwies sich das Ferricyankalium. Dasselbe setzt sich einerseits mit Kupfer in saurer Lösung quantitativ nach der Gleichung um: $2 K_3Fe(CN)_6 + 3 CuSO_4 . 5 H_2O = Cu_3(Fe(CN)_6)_2 + K_2SO_4$. Andererseits reagiert $K_3Fe(CN)_6$ in analoger Weise wie alle Ferrisalze quantitativ gegen Jodkalium unter Bildung einer bestimmten Menge freien Jods. Es muß also zur Ausfällung des Kupfers ein Überschuß von Ferricyankalium verwendet und der unzersetzte Teil desselben durch Zusatz von Jodkalium und Titration des freigewordenen Jods mit $Na_2S_2O_3$ ermittelt werden.

Zur quantitativen Bestimmung von Zucker in eisenhaltigem Harn empfiehlt E. C. Behrendt[2]) in einer vorläufigen Mitteilung 10 ccm Harn in einem starkwandigen Reagensglase mit genauer Kubikzentimetereinteilung mit 10 ccm einer alkalisch-basischen Bismutnitratlösung zu überschichten, das Ganze eine halbe Stunde lang im Wasserbade zu erhitzen. Alsdann läßt man 15—20 Minuten erkalten und liest das Volumen des zu Boden gesunkenen Bismutoxyduls ab. 1 ccm Bismutoxydul soll im Mittel 1,4 % Zucker entsprechen. F. Goldmann[3]) prüfte diese Methode nach und fand, daß dieselbe unbrauchbar ist.

Ein einfaches Saccharimeter zur Bestimmung von Zucker im Harn empfiehlt B. Lyons[4]).

Der Nachweis des Zuckers im Harn durch Gärung; von E. Laves[5]).

Die Anwendung von Dauerhefe bei der Gärungsprobe ist nach Versuchen von E. Münzer[6]) nicht angängig, da es sich ge-

1) Pharm. Ztg. 1903, 689. 2) Dtsch. med. Wochenschr. 1903, 625. 3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 438. 4) Mercks Rep. 1903, 229; d. Pharm. Ztg. 1903, 746. Abbild. 5) Pharm. Ztg. 1903, 573 u. 647. 6) Münch. med. Wschr. 1903, No. 45; d. Pharm. Ztg 1903, 982.

zeigt hat, daß dieselbe (es wurde Zymin versucht) bei der Berührung mit Wasser bezw. wässerigen Flüssigkeiten (Harn) sofort in Selbstgärung unter Kohlensäureentwicklung übergeht. Diese Selbstgärung des Zymin kann nur darauf beruhen, daß in dem getrockneten Hefepräparate eine vergärbare Kohlehydratgruppe enthalten ist. Warum aber die lebende Hefezelle dieses in ihr enthaltene Kohlehydrat nicht oder jedenfalls erst unter besonderen Umständen (Hunger?) angreift, bedarf weiterer Untersuchung. Infolge der Selbstgärung der Dauerhefe erscheint nun, wie gesagt, die Verwendung derselben in der Harnchemie ausgeschlossen; sollte es aber gelingen, die Kohlehydratgruppe (Glykogen) zu entfernen, ohne das Gärferment zu schädigen, dann dürfte das Zymin auch in der klinischen Chemie ausgedehnte Anwendung finden, da es viel bequemer zu handhaben und länger haltbar ist als die zur Zeit angewendete gewöhnliche Hefe.

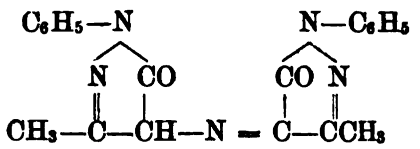
Nachweis von Laktose im Harn und in Gegenwart von Glukose; von Porcher[1]). Verf. benutzt die Eigenschaft der Laktose, mit Phenylhydrazin ein Osazon zu bilden, zur Erkennung und Charakterisierung derselben. Dieses Osazon löst sich sehr leicht in heißem Wasser und unterscheidet sich schon dadurch von dem Osazon der Glukose, und man kann annehmen, daß jedes Osazon, welches bei gewöhnlicher Temperatur im Harn gelöst bleibt, Laktosazon ist. Während anderseits die Glykose mit Phenylhydrazin ein Osazon von ganz charakteristischem mikroskopischen Bilde liefert, bietet das Laktosazon unter dem Mikroskop keine Anhaltspunkte zur sicheren Diagnostizierung. Hier muß die leichte Wasserlöslichkeit zur Unterscheidung herangezogen werden. Schon der Umstand, daß das Laktosazon in der Kälte gefällt und beim Erhitzen wieder aufgelöst wird, bietet eine gewisse Sicherheit für sein Vorhandensein. Letzteres wird zur Gewißheit, wenn man wie folgt verfährt: Der Harn wird durch Quecksilbernitrat geklärt, dann mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei bildet sich das Glukosazon schon nach 20—30 Minuten. Man läßt ihn jedoch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, um erst dann schnell und intensiv abzukühlen. Nun fällt auch das Laktosazon aus. Der Niederschlag wird dann abfiltriert, mit kaltem destillierten Wasser gewaschen und dann mit heißem Wasser behandelt. Dabei geht das Laktosazon wieder in Lösung. Man wäscht nun das zurückbleibende Glukosazon mit heißem Wasser aus und fällt aus den heißen Lösungen durch Abkühlen das Laktosazon, so daß man nun beide getrennt weiter untersuchen kann. Das Laktosazon z. B. löst man in möglichst wenig einer Mischung gleicher Teile Aceton und Wasser, wodurch noch die letzten Spuren Glukosazon, welches in dieser Mischung unlöslich ist, entfernt werden.

Antipyrylharnstoff, ein Stoffwechselderivat des Pyramidons;

---

1) Vortrag gehalten auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903; d. Pharm. Ztg. 1903, 464.

von M. Jaffé[1]). Verf. hat im Harn von Menschen und Hunden nach Darreichung von Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin) Rubazonsäure nachgewiesen, die nach den Untersuchungen von Knorr die Formel



besitzt und die rote Färbung des Harns bedingt. Die abfiltrierte saure Harnflüssigkeit enthält aber die Hauptmenge der Umwandlungsprodukte des Pyramidons. Es wurde Antipyrylharnstoff isoliert, der mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Farbenreaktion giebt und unter anderem beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure, Ammoniak und Amidoantipyrin zerfällt. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Knorr synthetisch aus salzsaurem Amidoantipyrin und cyansaurem Kalium dargestellten Körper von der Formel

$N-C_6H_5$

$CH_3-N \quad CO$

$CH_3-C \quad C-NH-CO-NH_2$. Über die anderen Umwandlungsprodukte des Pyramidons soll später berichtet werden.

Methode zur Trennung der Mehrzahl der in den Komplexen tierischen oder pflanzlichen Flüssigkeiten enthaltenen ternären Substanzen und mehrerer, die letzteren begleitenden Basen. Über den Mannit, die Nitrate und die Alkaloïde der normalen Harne; von S. Dombrowski[2]). Wird eine Flüssigkeit tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mit neutralem Bleiacetat behandelt, so bleiben gewisse stickstoffhaltige Verbindungen gelöst, die ihrerseits (nach Gautier) fast vollständig durch neutrales Quecksilberacetat gefällt werden. In dem Filtrat dieses letzteren Niederschlages befindet sich die Mehrzahl der ternären Verbindungen und einige seltene stickstoffhaltige Körper. Verf. hat nach diesem Verfahren, dessen Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, Harn analysiert und normalen menschlichen Harn untersucht und dabei u. a. Nitrate, verschiedene Alkaloïde und Mannit abgeschieden. Natriumnitrat fand sich in jedem normalen Harn und zwar in einer Menge von 2,5—5 g pro 100 l Harn. Von Ptomainen wurden gefunden: Kadaverin, ferner eine Base $C_7H_{15}NO_2$, deren Platinsalz in Form farnblätterartiger Nadeln krisallisiert und außerdem zwei weitere Basen, deren Platinsalze in rhombischen, hellgelben Blättchen (36,16 % Pt), bezw. in klinorhombischen, rotgelben Kristallen (32,57 % Pt) sich ausschieden. Die eben erwähnte Base $C_7H_{15}NO_2$ stimmt in ihrer Zusammensetzung mit der von E. und H. Salkowski in den Fäulnisprodukten von Muskelfleisch und Fibrin

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 2891; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Compt. rend. 135, 132 u. 244.

aufgefundenen überein und ist vielleicht ein Homologes der nach Brieger das Kadaverin begleitenden Base $C_6H_{13}NO_2$. Der in einer Menge von etwa 2 g pro 100 l Harn abgeschiedene Mannit zeigte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Mannits.

Zum Nachweis von Chinin in den Flüssigkeiten des Organimus benutzt Denigès seine fluoreszierenden Eigenschaften. Bekanntlich gibt Chinin in schwefelsaurer Lösung eine blaue Fluoreszenz, die im Sonnen- und im elektrischen Bogenlichte, aber sonst bei keinem anderen Lichte, zu beobachten ist. Denigès[1]) hat nun festgestellt, daß man die Fluoreszenz auch bei Magnesiumlicht beobachten kann und zwar kann man damit gut noch 2 mg Chinin gelöst in einem Liter Wasser nachweisen. Denigès nimmt 10 ccm Harn, schüttelt denselben mit Äther aus, fügt 10 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt von neuem. Die Ätherlösung filtriert man ab, fügt 1 ccm einer 5%igen Schwefelsäure hinzu. Man schüttelt und entzündet den Magnesiumstreifen, den man schräg auf 6—8 ccm dem Reagensglase nähert, wobei man noch Sorge trägt, einen Lichtschirm anzubringen. So kann man noch 1/2 mg Chinin in einem Liter Harn nachweisen. Mit Speichel operiert man ebenso, nur daß man 20 ccm Äther nimmt. Von Blut wendet man 10 ccm an, die man mit Oxalsäure oder Flußsäure und mit 10 ccm einer frischen 5%igen Lösung von metaphosphorsaurem Natrium und 3—5 ccm einer 0,5%igen Schwefelsäure versetzt. Dann füllt man mit Wasser zu 20—25 ccm auf, schüttelt, erwärmt und filtriert. Das Filtrat wird mit 10—12 Tropfen Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht und 15 ccm Äther versetzt und weiter wie beim Harn verfahren. Von Milch nimmt man 20 ccm, fügt 10 ccm einer 5%igen Lösung von metaphosphorsaurem Natrium und 10 ccm Wasser hinzu und kocht. Nach Zusatz von 2 ccm 5%iger Schwefelsäure kocht man von neuem, filtriert, setzt 10—12 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und verfährt wie beim Harn. Auch zum Nachweise des Chinins in der Galle, den Eingeweiden und in pharmazeutischen Spezialitäten kann man das Verfahren anwenden.

Zur Entstehung des Indikans im Tierkörper; von H. Scholz[2]). Es steht fest, daß durch die Tätigkeit bestimmter Bakterien innerhalb des Darmkanals Indol entsteht, und daß das resorbierte Indol im Harn als Indikan, d. h. als indoxylschwefelsaures Salz ausgeschieden wird. Verf. prüfte nun die Frage, ob neben dem durch bakterielle Zersetzung entstandenen Indol noch andere Quellen des Indikans im tierischen Organismus vorhanden sind, ob nicht vielleicht der Organismus beim Zerfall von Körpereiweiß Indol bildet; Zerfall, hervorgerufen durch Hunger bezw. durch entsprechende Behandlung. Es ergab sich jedoch, daß eine Vermehrung der Indikanauscheidung durch künstlich hervorgerufenen Eiweißzerfall nicht anzunehmen, und daß eine Steigerung der Indikanurie durch

1) Rép. de Pharm. 1903, 308; d. Pharm. Centralh. 1903, 618.
2) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 38, 513.

andere Ursachen als durch Fäulnisvorgänge bezw. bakterielle Zersetzungen nicht erwiesen ist.

Nachweis von Indikan im Harne; von E. Riegler[1]). Man gibt in ein Reagensglas etwa 0,05 g Baryumperoxyd, 2—3 ccm Chloroform, 10 ccm Harn und 10 ccm konzentrierte Salzsäure und schüttelt 1—2 Minuten lang kräftig; das Chloroform wird um so dunkler blau gefärbt, je mehr Indikan im Harne vorhanden ist.

Zum Nachweis von Indikan im Harn eignet sich nach P. Ehrlich[2]) Dimethylamidobenzaldehyd. Als Reagens dient eine Mischung aus gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Wasser, welche mit $^1/_5$ % Dimethylamidobenzaldehyd versetzt wird. Um das Indikan nachzuweisen, versetzt man ca. 1—1$^1/_2$ ccm des zu untersuchenden Harns mit der gleichen Menge der Reagenslösung und erhitzt zum Sieden. Die Flüssigkeit, welche sich gewöhnlich schmutzigbräunlich färbt, wird abgekühlt und mit einem Überschuß von Ammoniak oder schwacher Kalilauge versetzt, wonach eine prächtige Rotfärbung eintritt, dessen Stärke als Maßstab für die vorhandene Menge des Indikans dient. Das Wesen dieser Reaktion, die überdies mit sehr geringen Mengen des Sekretes ausgeführt werden kann, beruht in der Bildung eines durch den Zusammentritt des Indoxyls und des Aldehyds entstehenden Farbstoffes, der sich in Alkalien mit intensiver Rotfärbung löst.

Über Harnindikan; von Ch. Porcher und Ch. Hervieux[3]). Verff. unterzogen zuerst den Einfluß der verschiedenen Reinigungsmethoden auf das Indikan des Harnes einer Prüfung. Sie arbeiteten mit Pferde-, Hunde- und Menschenharn. Eine 20%ige Bleiessiglösung reißt das Indoxylschwefelkalium nicht mit. Bei Phosphorwolframsäure bildet sich Indigoblau. Mit Quecksilbernitrat erhält man keine Spur von Indigo. Bei Reinigung mit Quecksilberchlorid ist der größte Teil Indikan mit dem Niederschlage fortgerissen. Das Oxydationsmittel war das käufliche Wasserstoffsuperoxyd, 1 Tropfen auf 1 cm^3 gereinigten Harnes. Vermieden wurden die unterchlorigsauren Verbindungen. Verff. haben wie Maillard beobachtet, daß das freigemachte Indoxyl keineswegs immer dasselbe Endprodukt liefert. Normaler Pferdeharn wurde mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig versetzt, der Überschuß des Bleies mit Natriumsulfat entfernt. In einer Anzahl Reagensgläser wurden je 5 cm^3 gereinigten Harns und 5 cm^3 HCl gemischt, man läßt Säure verschieden lange auf Harn einwirken. a) 1 Minute, b) 2, c) 5, d) 15, e) 30, f) 60 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit wurden zu jedem 5 Tropfen Wasserstoffperoxyd hinzugefügt, geschüttelt und Chloroform zugesetzt. In a) und b) war das Chloroform blau, in c) blauviolett, in d) schönviolett, in e) und f) rotviolett. Um die blaue Farbe zu erhalten, muß die Einwirkungsdauer der Säure höchstens 2 Minuten sein. Zum Nachweis des Indikans geben die Verff. folgendes Verfahren an. Man mischt zu gleicher Zeit gereinigten

---

1) Pharm. Centralh. 1903, 567. 2) E. Merck, Bericht über das Jahr 1902. 3) Ztschr. phys. Chem. Bd. 39, 147; d. Bioch. Centralbl. 1903.

Harn, Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Chloroform in den angegebenen Verhältnissen. Chloroform nimmt schöne blaue Farbe an. Bei Gegenwart geringer Menge Säure nimmt blaues Chloroform allmählich eine violette, und endlich eine purpurrote und dunkelrote Farbe an. Verff. können mit Maillard schließen, daß die schnelle Oxydation des Indoxyls Indigoblau, die langsame Indigorot liefert.

Zur Methodik der Indikanbestimmung im Harne. Die verschiedenen Methoden prüfte A. Ellinger[1]) nach und gestaltete diejenige von Obermayer, welche auf der Oxydation des Indikans mit Eisenchlorid beruht, zu einem exakten und rasch ausführbaren Verfahren um. Zugleich wurden die Resultate an reinen Indikanlösungen geprüft. Nach dem Verf. wird die Indikanbestimmung folgendermaßen ausgeführt: Den schwach sauer reagierenden, eventuell mit Essigsäure angesäuerten Harn fällt man mit $^1/_{10}$ seines Volumens Bleiessig. Ein abgemessenes Volumen des Filtrates (so bemessen, daß sich nicht Indigo in größerer Menge bei der Oxydation kristallinisch ausscheidet) wird in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Obermayers Reagens — 2 g Eisenchlorid in einem Liter Salzsäure (1,19) — versetzt und sofort mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach drei- bis viermaligem, ungefähr 2 Minuten währendem Ausschütteln mit je 30 ccm Chloroform muß aller Indigo gelöst sein. Die Chloroformlösung filtriert man durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben und dampft dieselbe zur Trockne ab. Den Rückstand wäscht man zwei- bis dreimal mit heißem Wasser und löst ihn dann in 10 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure. Hierauf wird die Lösung des Indigos in der Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter, auf reine Indigosulfosäure eingestellter Permanganatlösung titriert. Da nach dieser Methode 87 % des vorhandenen Indikans gefunden werden, so muß man zur Ermittelung der absoluten Menge der gefundenen ein Sechstel ihres Wertes hinzufügen. Werden in einem Harn beim Gebrauch von Arzneimitteln Stoffe ausgeschieden, welche in den Chloroformauszug übergehen und aus dem Rückstand mit heißem Wasser nicht entfernt werden können, so sind der titrimetrischen Indikanbestimmung die kolorimetrischen Verfahren nach Strauß bezw. Bouma oder die spektrophotometrische Methode von Müller vorzuziehen.

Bei der Bestimmung des Harnindikans mittelst Isatinsalzsäure kommt es bisweilen vor, daß die Farbe des Chloroformextraktes des mit Bleiessig gefällten und mit Isatinsalzsäure behandelten Harnes nicht rein rot ist, sondern durch Bildung von Indigoblau violette Töne zeigt, so daß die kolorimetrische Bestimmung nicht möglich ist. Nach Bouma[2]) tritt diese Bildung von Indigoblau bereits bei der Behandlung mit Salzsäure allein auf; es sind also oxydierende Substanzen vorhanden. Daher empfiehlt er zur Be-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 1084; d. Pharm. Centralh. 1903, 925.
2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 282.

seitigung des Übelstandes die Behandlung des Harnes mit Reduktionsmitteln vor dem Zusatze der Isatinsalzsäure. Zinkstaub ist nicht verwendbar, weil er einen Teil des Indoxyls in Mitleidenschaft zieht, während Schwefelwasserstoff dies nicht tut. Man muß also bei diesen abnormen Harnen das nach der Bleiessigfällung erhaltene Filtrat zunächst 15 Minuten lang mit einem langsamen Strome von Schwefelwasserstoff behandeln, filtrieren und dann mit Isatinsalzsäure kochen.

Nachtrag zur Methodik der Indikanbestimmung im Harn; von J. Bouma [1]). Verf. erörterte einige zwischen ihm und Ellinger obwaltende Meinungsverschiedenheiten, zweckmäßige Abänderungen der Wang-Obermayerschen titrimetrischen Harnindikanbestimmung betreffend. Bouma empfiehlt Fällung des sauren Harns mit $^1/_{20}$ Volumen Bleiessig; der Harn soll sogleich nach Zusatz des Oxydationsmittels und dann abermals nach $^1/_2$ Stunde mit Chloroform ausgeschüttelt, der Chloroformauszug mit Wasser gereinigt, der Chloroformrückstand $^1/_2$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt werden. Zur Titrierung soll eine auf Indigo eingestellte Chamäleonlösung dienen. Bouma glaubt, daß die Bildung von Indigorot neben Indigoblau bei der Indikanbestimmung nicht auf Überoxydation des Indigos bezogen werden könne, daß vielmehr beide Substanzen nebeneinander entstehen. Bouma hat früher [2]) eine Bestimmungsmethode des Harnindikans als Indigorot ausgearbeitet, welche darauf beruht, daß beim Kochen von Harn mit Salzsäure und Isatin alles Indoxyl des Harnes in Indigorot umgewandelt wird; er betont nun wiederum die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens.

Beim Nachweise des Indoxyls in pathologischen Harnen von Lungenkranken, Scharlach- oder Erysipelkranken bildet sich im Chloroformextrakte an Stelle der Indigolösung ein schiefergrauer Niederschlag. Setzt man aber zu der Chloroformlösung konzentrierte Kalilauge im Überschusse zu, so erscheint nach Guezda [3]) der Indigo in regelmäßiger Weise. Man muß also bei pathologischen Harnen dieser Art, die Urobilin oder Bilirubin enthalten, konzentrierte Kalilauge zusetzen, nachdem man vorher wie gewöhnlich verfahren hat. Enthalten die Harne viel Phosphorsäure oder Acetessigsäure oder Antipyrin, Salicylsäure oder deren Derivate, so darf man sich zur Oxydation nicht des Eisenchlorids bedienen. Harne, welche Eiweiß enthalten, müssen vorher von diesem befreit werden.

Eiweiß im Harn weist Fuchs [4]) nach, indem er zu dem filtrierten Harn 2 ccm einer Mischung gleicher Teile Karbolsäure und Glyzerin zusetzt. Bei Anwesenheit von Eiweiß trübt sich der Harn und zwar im Verhältnis zur vorhandenen Menge. Die Trübung ist beständig. Der Nachweis soll zuverlässig sein und noch 0,1 % anzeigen.

---

1) Ztschr. physiol. Chem. Bd. 39, 356. 2) Ebenda Bd. 32, 82.
3) Chem.-Ztg. 1903, 676. 4) Med. Record. 1902.

Zum Nachweis von Eiweiß im Harn empfiehlt Patein[1]) eine Lösung von Ammoniumcitrat. Dieselbe stellt man dar aus 250 g Citronensäure, Ammoniak qu. s. zur Neutralisation, 50 g 90 %igen Spiritus und Wasser qu. s. ad 1000 ccm. Dem sauer reagierenden oder angesäuerten Harn fügt man 10 % von der Ammoncitratlösung hinzu und erwärmt. Die geringste Trübung zeigt mit Sicherheit Eiweiß an.

Über den Einfluß der Konzentration des Harns auf den Ausfall der Eiweißreaktionen; von Benno Hallauer[2]). Dampft man menschlichen Harn auf die Hälfte seines Volumens ein und versetzt ihn mit wenig Säure und untersucht mittelst der Kochprobe auf Eiweiß, so fällt die Reaktion im konzentrierten Harn stärker aus als im normalen Harn. Bei stärkerer Konzentration wird die Reaktion aber schwächer, oder sie fällt negativ aus. Die Essigsäure-Ferrocyankaliumreaktion versagt bei der Konzentration des Harns am ehesten, bei Einengung des Harns auf $^1/_3$ Volumen bleibt sie fast konstant aus. Die Hellersche Probe zeigt bei dieser Konzentration ein wechselndes Verhalten: Häufig tritt sie in der gewöhnlichen Weise ein, häufiger jedoch nicht; in der Regel entsteht auf Zusatz von nur wenig Salpetersäure ein Eiweißniederschlag, der sich beim Schütteln oder Erhitzen oder bei weiterem Säurezusatz wieder löst. Setzt man sofort, wie es vielfach üblich ist, $^1/_3$ Volumen Salpetersäure hinzu, so bleibt der Harn in der Regel klar, um erst auf Wasserzusatz Eiweißtrübung zu zeigen. Verdünnt man den konzentrierten Harn mit Wasser, so treten die Reaktionen wieder ein. Das bisher Gesagte gilt nur für einen geringen Eiweißgehalt (0,2—0,3 %). Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Hellersche Probe durch Harnstoff, die Kochprobe durch Harnstoff und Neutralsalze, die Ferrocyankalium-Reaktion durch gewisse Salze, insbesondere phosphorsaure, beeinträchtigt wird.

Zur volumetrischen Bestimmung von Eiweiß im Harn hat O. Rößler[3]) sein vor Jahren ausgearbeitetes Verfahren dahin abgeändert, daß er an Stelle von Ferrocyankalium das Jollessche Reagens anwendet. Letzteres besteht aus Acid. succinic. 2,0, Hydrarg. bichlor. 1,0, Natr. chlor. 0,1 und Aqua destill. 50,0. Die Methode beruht nun darauf, daß der Harn vorsichtig auf verdünnte Essigsäure (5 ccm), die mit 3 Tropfen des Jollesschen Reagens versetzt war, durch Filtration aufgeschichtet wird. Es entsteht hierbei eine weiße Zone einer Eiweißverbindung, und zwar um so schneller und stärker, je mehr Eiweiß im Urin vorhanden ist. Die Höhe dieser Zone, die für den gleichen Urin stets in der gleichen Zeit (nach etwa 10 Minuten) in gleichweiten Reagensgläsern vermittelst eines Zirkels abgenommen und auf eine gerade Linie aufgetragen werden kann, steht im direkten Verhältnis zum

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, XVIII, No. 8.
2) Münch. med. Wchschr. 1903, 1539. 3) D. med. Wschr. 1903, No. 19; d. Pharm. Ztg. 1903, 472.

jeweiligen Eiweißgehalt des Harns. Mißt man also im Harn einer Person in gleichen Zeiträumen in gleichweiten Reagensgläsern die Höhe der Eiweißabscheidungen ab, so bekommt man ein scharfes Bild der täglichen Eiweißschwankungen.

Zur Eiweißbestimmung im Harn hat Joh. Prescher[1]) einen Apparat konstruiert, der eine scharfe Reaktion begünstigt und eine Schätzung der Eiweißmenge ermöglicht. Er besteht aus einem Reagensrohr, das oben zu einem flachen Trichter erweitert ist, der an einer Stelle mit Strichfurchen versehen ist, die sich auch an der Zylinderwand noch ein Stück fortsetzen. Außerdem trägt das Glas noch zwei Marken, die mit dem Boden zwei gleiche Volumen begrenzen, und zu beiden Seiten der unteren Marke ist durch Parallellinien eine kleine Skala angegeben. Man verfährt nun mit dem Apparate in der Weise, daß man an der den Furchen gegenüberliegenden Stelle des Trichters Salpetersäure (Spez. Gew. 1,153) bis zur ersten Marke einfüllt, dann über die Furchen weg den zu prüfenden Harn über die Säure schichtet bis zur weiteren Marke und dann die Höhe der entstehenden Eiweißzone an der Skala abliest.

Zum Nachweis von Blutfarbstoff im Harn empfiehlt Rossel[2]) nachstehendes Verfahren. Der Harn wird mit Essigsäure stark angesäuert und mit gleichem Volumen Äther geschüttelt. Bildet sich infolge größeren Eiweißgehaltes eine Emulsion, so kann man die Abscheidung des Äthers durch Abkühlen in Eiswasser oder durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol oder Essigsäure beschleunigen. Das Ätherextrakt wird in ein zweites Reagensglas geschüttet, das einige Tropfen destilliertes Wasser enthält. Hierzu werden 15—30 Tropfen altes Terpentinöl oder 5—10 Tropfen frisches Wasserstoffperoxyd gebracht, leicht geschüttelt und zuletzt 15—20 Tropfen einer etwa 2%igen frischen Barbados-Aloïnlösung (mit 70—90%igem Alkohol dargestellt) hinzugefügt und stark geschüttelt. Auch wenn der Harn so geringe Spuren von Blutfarbstoff enthält, daß sie sich spektroskopisch nicht nachweisen lassen, tritt eine deutliche Rötung der wässerigen Schichte innerhalb 1—3 Minuten ein, die nach etwa 10 Minuten in schönes Kirschrot übergeht. Die Aloïntinktur ist stets frisch zu bereiten, indem man eine geringe Menge Aloïn in 2—4 ccm wässerigem Alkohol löst.

Über einen bequemen chemischen Nachweis von Eiter im Harn; von Johannes Müller[3]). Zu 5—10 ccm des zu untersuchenden Urins wird tropfenweise offizinelle Kalilauge hinzugefügt und nach jedem Zusatz die Probe tüchtig geschüttelt. Unter dem Einfluß der Kalilauge quellen die Eiterkörperchen auf und bilden eine gallertartige Masse. Wird nun geschüttelt und das Gläschen ruhig gehalten, so bemerkt man, daß die Luftblasen durch die visköse Flüssigkeit nur langsam aufsteigen können oder bei einigermaßen reichlichem Eitergehalt sogar in der Flüssigkeitssäule stehen bleiben.

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 728. 2) Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1902, 958. 3) Berl. klin. Wchschr. 1903, 918.

Mittels dieser Probe läßt sich noch ein mit dem Auge als Trübung kaum wahrnehmbarer Eitergehalt mit Sicherheit erkennen. Ein Überschuß von Lauge löst die visköse Masse zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit auf; auch ist die Reaktion nicht beständig. Man muß also sogleich nach dem Zusatz von Lauge schütteln und die Luftblasenbewegung beobachten. Harne, die durch Plattenepithelien, Epithelien der Harnkanälchen sowie Harnzylinder oder Bakterien getrübt sind, geben die Reaktion nicht.

Bestimmungen der Fäulnisprodukte im Urin und in den Fäces mit Benutzung der Ehrlichschen Aldehydreaktion; von R. Baumstark[1]). Es wurde das Harnindikan quantitativ nach der kolorimetrischen Methode von Strauß, die aromatische Schwefelsäure des Urins nach Baumann-Salkowski, das Indol in den Fäces nach der Ehrlichschen Reaktion untersucht. Verf. meint, daß er zwar durch diese Bestimmungen nicht die absolute Menge aller bekannten Fäulnisprodukte messen kann, aber daß bei diesem Vorgehen doch der bei Weitem überwiegende Teil quantitativ bestimmt wird. Den täglichen Indolwert für die Fäces berechnete Verf. bei Gesunden im Durchschnitt auf 17 mg. Der Einfluß auf die Probediät auf die Darmfäulnis war kein konstanter. Das Verhältnis der Werte für Harnindikan, Ätherschwefelsäure im Urin und Indol in den Fäces zu einander war ein absolut irreguläres.

Alizarinsulfosaures Natrium zur Untersuchung von Harnsedimenten. Mit diesem in Wasser und Weingeist leicht löslichen Salze färben sich die schleimigen Substanzen des normalen Harns rot, wogegen die bei Nieren- und Nierenbeckenerkrankungen im Harnsediment auftretenden Schleimsubstanzen von dem Reagens nach Knapp gar nicht oder nur blaßgelb gefärbt werden. Die granulierten Zylinder erscheinen gelb, die hyalinen Zylinder schwach violett gefärbt. Die Leukocyten in Eiterpfröpfchen der Nierenbeckenentzündung färben sich gelb, bleiben aber bei frischen Blasenentzündungen ungefärbt[2]).

Zum klinischen Nachweis des Urobilins; von Wilhelm Schlesinger[3]). Die Eigenschaft des Urobilins, nach Zusatz von löslichen Zinksalzen zu fluoreszieren, wird bekanntlich schon lange zu seinem Nachweise im Harne benutzt. Jaffé, Neubauer und Vogel verwenden dazu Chlorzink. Verf. fand, daß man auch in Harnen, die wenig Urobilin und relativ viel andere Farbstoffe enthalten, unmittelbar prachtvolle Fluoreszens und deutliche Absorptionsspektren erhält, wenn man sie mit einer gleichen Menge einer 10 %igen Lösung von Zinkacetat in absolutem Alkohol versetzt und von dem entstandenen Niederschlage klar abfiltriert. Reine wässerige Urobilinlösungen geben die Reaktion noch in einer Verdünnung von 2:100000.

Die Methode zum *Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn,*

1) Münch. med. Wochenschr. 1903, Nr. 17; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) E. Mercks Bericht über das Jahr 1902.
3) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 561.

welche Jolles vor einigen Jahren[1]) vorgeschlagen hatte, hat derselbe jetzt abgeändert[2]). Verf. empfiehlt folgende Ausführung: Ungefähr 10 ccm Harn werden in einem Probierrohre mit 2—3 ccm Chloroform und 1 ccm einer 10 %igen Chlorbaryumlösung versetzt und kräftig geschüttelt. Hierauf bringt man das Gemenge in ein entsprechendes Zentrifugierröhrchen und schleudert mittels der Handzentrifuge aus. Die über dem Chloroform und dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit wird abgegossen, hierauf das Röhrchen mit destilliertem Wasser gefüllt und nochmals zentrifugiert. Bei stark gefärbten Harnen wird diese Behandlung mit destilliertem Wasser, wenn nötig, noch ein drittes Mal wiederholt. Nach dem Abgießen der über dem Chloroform befindlichen Flüssigkeit wird der Rückstand mit ungefähr 5 ccm Weingeist versetzt, kräftig geschüttelt und in ein Reagensglas filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 2—3 Tropfen einer Jodlösung von folgender Zusammensetzung: 0,63 g Jod und 0,75 g Quecksilberchlorid werden gesondert in je 125 ccm Weingeist gelöst. Nach Vereinigung beider Lösungen wird das Gemenge mit 250 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Jodlösung ist in einer braunen Flasche aufbewahrt lange Zeit haltbar. Gei Gegenwart der geringsten Spuren von Gallenfarbstoff zeigt die weingeistige Lösung die grüne Färbung. Diese Erscheinung kann noch beschleunigt werden, wenn man nach Zusatz der Jodlösung das Reagensglas kurze Zeit in einem Wasserbade erwärmt. Wenn der Harn sehr konzentriert ist, empfiehlt Jolles folgendes Verfahren: Der mit ungefähr 5 ccm Weingeist versetzte und kräftig geschüttelte Rückstand wird aus dem Zentrifugierröhrchen in ein Reagensglas gebracht, mit einigen Tropfen der Jodlösung versetzt, im Wasserbade einige Minuten erwärmt und darauf filtriert. Die geringsten Spuren von Gallenfarbstoff werden durch die grünliche bis grünlich-blaue Färbung des Filtrates angezeigt. Weder Indikan, noch Urobilin oder Hämoglobin (Methämoglobin) üben auf die Reaktion einen Einfluß aus. Der Nachweis gelingt noch, wenn der Harn nur 0,1 mg Bilirubin auf 100 g enthält.

Zur Prüfung auf Gallenfarbstoffe schlägt Wold. Gerlach[3]) folgendes Verfahren vor: Man läßt den Harn einige Stunden lang stehen, hierbei übernehmen die anwesenden Zellen, Bakterien u. dergl. die Rolle des Rosenbachschen Filters. Von dem zentrifugierten Bodensatze bringt man genügende Mengen unter das Mikroskop und läßt vom Rande des Deckgläschens das Gmelinsche Salpetersäuregemisch hinzufließen. Man kann nun an den gelbgefärbten Zellen die bekannten Farberscheinungen beobachten. Auf diese Weise können sehr geringe Mengen Gallenfarbstoff nachgewiesen werden.

Neues Reagens auf Bilirubin. Bei Urinen, die sehr reich an

1) Dies. Bericht 1899, 549. 2) Wien. klin. Wochenschr. 1903, 493; d. Pharm. Centralh. 1903, 478. 3) Therap. Monatsh. 1903, I, 56; d. Pharm. Centralh. 1903, 924.

Farbstoff und an Harnsäure sind, gibt das Gmelinsche Reagens auf Bilirubin (Salpetersäure) oft unsichere Resultate. Cauquil[1]) hat gefunden, daß in solchen Fällen eine Lösung von Tinct. Jodi 2 g, Kal. jodat. 1 g und Aqua 100 g den charakteristischen grünen Ring sehr deutlich gibt. Dieses Reagens verursacht im Harn weder Trübung noch Niederschlag. Zur Ausführung gießt man erst etwas der Lösung in ein Reagensrohr und bringt dann vorsichtig mit einer Pipette einige Kubikzentimeter Urin auf den Boden des Gefäßes, ohne daß sich die Flüssigkeiten mischen. Bei Anwesenheit von Bilirubin entsteht an der Berührungsstelle der charakteristische grüne Ring.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Indols in den Fäces mittels der Ehrlichschen Dimethylamidobenzaldehydreaktion; von A. Schmidt[2]). Verf. fand, daß Fäces mit Dimethylamidobenzaldehyd eine schöne Rotfärbung geben, wenn man die mit Alkohol verdünnten Fäces mit starker Salzsäure und etwas Reagens schüttelt. Die Rotfärbung beruht auf der Anwesenheit von Indol. Neben dem Indol reagiert auf das Reagens auch noch das Skatol und zwar durch Bildung eines blauen Farbstoffes. Spektroskopisch zeigt der Indolfarbstoff einen breiten Absorptionsstreifen, unmittelbar rechts von D, während der blaue Farbstoff außer einem schwächeren Streifen an derselben Stelle einen schärferen, aber schmäleren Streifen links von D aufweist. Beide Farbstoffe lassen sich aus der wässerig alkoholischen Lösung leicht mit Chloroform ausziehen. In den Fäces soll sonst kein Bestandteil mit dem Reagens Verbindungen eingehen. Eine Trennung von Skatol und Indol war nicht möglich, doch soll der Skatolgehalt im Verhältnis zum Indolgehalt gering sein. Am besten gelingt die Probe, wenn man zu 10 ccm Fäcesauszug 1 ccm der Lösung des Reagens (1:20 Alkohol) hinzusetzt, dann tropfenweise ca. 1 ccm konz. Salzsäure bis zum Eintritt der Rotfärbung, und 10 Min. schüttelt. Klinisch will der Verf. die Methode für quantitative Bestimmungen oder wenigstens für Abschätzungen geeignet machen. Der kolorimetrische Vergleich ist sehr unsicher. Dagegen sucht er spektroskopisch festzustellen, wann der Absorptionsstreifen des Indols bei weiterer Verdünnung verschwindet. Man muß aber stets dasselbe Spektroskop benutzen. Das Minimum entspricht einem Gehalt von 1,25 mg auf 1000. Die Menge des Indols wird berechnet $(y+1) . 0{,}0000125$; wobei y die Verdünnung darstellt. Die kolorimetrische Methode gibt nur $^1/_4$ des tatsächlich vorhandenen Indols, so daß, um Vergleichszahlen zu erhalten, diese mit 4 multipliziert werden müssen.

Zur Methodik des Albumosennachweises in den Fäces; von H. Ury[3]). Verf. verfuhr zum Nachweis von Albumosen folgendermaßen: Die Tagesportion der Fäces wurde mit 2 %iger Essigsäure auf das Volumen 1000 ccm verrieben und in mehreren Trichtern

1) Journ. d Pharm. v. Elsaß-Lothringen 1903, 66; d. Pharm. Ztg. 1903, 735. 2) Münch. med. Wochenschr. 1903, Nr. 17; d. Biochem. Centralbl. 1903 3) Arch. f. Verdauungskr. Bd. IX, 218.

filtriert; nach 24 Stunden war alles hindurchfiltriert. In dem bis unter die Hälfte eingedampften Filtrat wurde durch 96 %igen Alkohol das Nukleoproteïd entfernt, die Flüssigkeit weiter bis auf ein kleines Volumen eingeengt, und die Albumose durch das 6—8fache Volumen absoluten Alkohols ausgefällt. Nach gründlichem Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Verreiben mit Äther wurde das Pulver in wenig warmem Wasser + Natronlauge gelöst, die tief dunkelbraune urobilinfreie Lösung durch Kochen mit H_2O_2 entfärbt und nunmehr die Biuretreaktion angestellt.

Schwankungen des Jodgehalts im Blute; von E. Gley und P. Bourcet[1]). Wie Verff. vor einiger Zeit[2]) nachgewiesen haben, enthält das Blut pro Liter 0,013—0,112 mg Jod als normalen Bestandteil. Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten über diesen Gegenstand haben die Verff. den Einfluß des Aderlasses auf den Jodgehalt des Blutes studiert und zu diesem Zwecke Hunden zweimal in verschiedenen Zwischenräumen je 500—1000 ccm Blut entzogen und in demselben, sowie in der Schilddrüse des nach dem zweiten Aderlasse getöteten Tieres den Jodgehalt bestimmt. Der Einfluß des Aderlasses machte sich in der Weise geltend, daß das Jod bei einem derartigen Eingriff im Blute rasch abnimmt und schließlich völlig verschwindet, während andererseits die Schilddrüse ihr Jod nicht nur energisch festhält, sondern sogar noch vermehrt. Nach 20 Tagen war im Blute der Tiere, die mit Brot und Fleisch, also mit jodarmen Nahrungsmitteln gefüttert wurden, Jod noch nicht wieder nachzuweisen. Es wäre interessant, zu erfahren, innerhalb welcher Zeit das Jod wieder im Blute erscheint, wenn bei den Tieren die Jodaufnahme, etwa durch Verabreichung von Milch, unterstützt wird.

Zur kolorimetrischen Eisenbestimmung im Blute; von A. Jolles[3]). Schwenkenbecher hat auf Grund von Untersuchungen mit dem Hüfnerschen Spektrophotometer die Richtigkeit der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens infolge der schnelleren Zersetzung des Eisenrhodanids bezweifelt. Verf. hat bereits im Jahre 1889 eine kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Wasser mittels Rhodankalium ausgearbeitet, die sich sehr gut bewährt hat. Daß eine Zersetzung der Eisenrhodan-Verbindung eintritt und aus diesem Grunde die kolorimetrische Bestimmung schnell erfolgen muß, hat Verf. in den Vorschriften zum Gebrauche des Ferrometers ausdrücklich betont. Daß unter diesen Umständen und bei exakten Arbeiten richtige Resultate erhalten werden, beweisen auch die Versuche von Oppenheim und Löwenbach, durch welche in mehr als 300 Fällen konstatiert wurde, daß Hb (Hämometerzahl) und Fe (Ferrometerzahl) parallel gingen, beziehungsweise innerhalb der bei klinischen Methoden zulässigen Grenzen schwankten.

---

1) Compt. rend. 135, 185. 2) Dies. Bericht 1901, 461.
3) Arch. f. klin. Med. 1903, 503; d. Biochem. Centralbl. 1903.

Das Vorkommen von Glyzerin im normalen Blute hat Nicloux[1]) mit Hilfe einer besondern Methode[2]) nachgewiesen. In 100 ccm Hundeblut fand Verf. 1,9—2,5 mg, in 100 ccm Kaninchenblut 4,2—4,9 mg.

Eine neue gasometrische Bestimmungsmethode der Chlorwasserstoffsäure im Magensafte; von E. Riegler[3]). Die Methode beruht zunächst darauf, daß nach Sjöqvist beim Eintrocknen von Magensaft mit Baryumkarbonat und nachherigem Verkohlen des Rückstandes die organischen Säuren verbrannt werden und unlösliches Baryumkarbonat geben, während die Chlorwasserstoffsäure lösliches Baryumchlorid liefert, aus dessen Menge das Gewicht der ursprünglich vorhandenen Chlorwasserstoffsäure berechnet werden kann. Riegler läßt nun das gebildete Baryumchlorid dadurch bestimmen, daß er es mit Jodsäure zu unlöslichem Baryumjodat umsetzt und letzteres mit Hydrazinsulfat zersetzt, wobei Stickstoff entwickelt wird. 1 mg Stickstoff entspricht 0,8654 mg Chlorwasserstoffsäure oder 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck entspricht 1,083 mg Chlorwasserstoffsäure.

Zur Methodik der Salzsäurebestimmung im Mageninhalt; von O. Reissner[4]). Die Arbeit sieht von den gewöhnlichen Untersuchungen für die Praxis und von der Trennung der freien und gebundenen Salzsäure ab, sie behandelt nur die genaue Bestimmung der zur Zeit der Inhaltsentnahme im Magen vorhandenen Gesamt-Salzsäure (der physiologisch wirksamen HCl nach Martius) zu wissenschaftlichen Zwecken. Zunächst werden die bisher üblichen Verfahren von Hehner-Seemann (Braun), Cahn und v. Mering, Leo, Sjöqvist, Hayem und Winter, Martius und Lüttcke kritisch besprochen und deren Nachteile dargetan, die z. T. in großer Umständlichkeit, z. T. in Ungenauigkeit bestehen. Neu ist dabei, daß das Verfahren von Hehner-Seemann bei Anwesenheit von Salzen organischer Säuren falsche Werte gibt. Die übrigen mit Abdampfen und Verbrennen des Mageninhalts verbundenen Verfahren geben durch das fast ständige Vorhandensein von Verbindungen des Chlors mit Ammoniak und organischen Ammoniakbasen für die Salzsäure zu hohe Werte. Das vorgeschlagene neue Verfahren ist ebenso wie die von Hayem und Winter und Martius und Lüttcke eine Bestimmung der einzelnen Chlorwerte nach Volhard, aber unter Vermeidung des Ammoniakfehlers. Zu diesem Zweck wird die Salzsäure neutralisiert (Alkaliüberschuß ist zu vermeiden) und nach Abdampfen und Verkohlen im Wasserauszug der Chlorgehalt (α) bestimmt; davon wird der Chlorwert der ursprünglich vorhandenen neutralen festen Chloride, bestimmt in dem ohne Weiteres abgedampften und verkohlten Mageninhalt (b), abgezogen, während die neutralen flüchtigen Cl-Verbindungen ($ClNH_4$ etc.) beide Mal außer Rechnung bleiben; diese lassen sich durch eine weitere Bestimmung

---

1) d. Chem. Centralbl. 1903, I, 1036. 2) Dies. Bericht 210.
3) Deutsch. med. Wochenschr. 1902, Nr. 25.
4) Ztschr. f. klin. Med. 1903, Heft 1 u. 2; d. Biochem. Centralbl. 1903.

des Gesamtchlorgehalts ohne Abdampfen u. s. w. (a) berechnen. Also $\alpha - b = HCl$, $a - \alpha$ = flüchtige Chloride. Das Verfahren gibt ferner Aufschluß über die Anwesenheit organischer Säuren und ihrer Salze, da deren Umwandlung in kohlensaure Alkalien beim Verkohlen durch alkalische Reaktion des Kohleauszugs angezeigt wird; findet sich diese nur bei α, so handelt es sich um organische Säuren, bei b dagegen um deren Salze. Das neue Verfahren hat sich sowohl an künstlichen Gemischen als auch bei zahlreichen Untersuchungen des Mageninhalts bewährt, läßt sich mit geringen Mengen Material ausführen und stellt weder an die nötigen Apparate, noch an die Zeit und Übung des Untersuchers übertriebene Anforderungen.

Acidimeter zur Bestimmung der Salzsäure im Magensaft nach Citron[1]). Dieser Apparat gestattet die Bestimmung sowohl der freien Salzsäure als auch der Gesamtsäure im Magensaft. Man füllt das Acidimeterrohr bis zur Marke mit filtriertem Magensaft (ist die Menge nicht ausreichend, so füllt man nur bis zur unteren Marke und füllt mit Wasser nach; die erhaltenen Zahlen sind dann mit 2 zu multiplizieren, fügt 2 Tropfen Reagens (Alkoh. absol. 100,0, Phenolphtaleïn 1,0, Dimethylamidazobenzol 1,0) hinzu und tropft $^1/_{10}$ Normal-NaOH zu, so lange, bis die anfangs rote oder rotgelbe Farbe der Flüssigkeit im Acidimeter deutlich kanariengelb geworden ist. Nach jedesmaligem Zusatz ist das Rohr ohne Schütteln umzukehren. Ist Gelbfärbung eingetreten, so liest man das Flüssigkeitsniveau an den roten Strichen der rechten Seite ab und erhält unmittelbar den Gehalt des Magensaftes an freier HCl in Prozenten. Man notiert die erhaltene Zahl und fährt in derselben Flüssigkeit mit dem Zusatz der $^1/_{10}$ Normal-NaOH, gleichfalls unter stetem Umschwenken des Rohres, fort, bis die Flüssigkeit deutlich und bleibend rot geworden ist. Das Flüssigkeitsniveau an den gelben Strichen der linken Seite abgelesen, ergibt jetzt die Gesamtacidität. Enthielt der Magensaft von Anfang an keine freie HCl, so färbt er sich auf Zusatz des Reagens nur schmutziggelb. In diesem Falle hat der Laugenzusatz sehr vorsichtig zu geschehen und ist bis zur Rotfärbung fortzusetzen, die die Gesamtacidität anzeigt. Das Acidimeter liefert die Firma Rich. Kallmeyer & Co. in Berlin N.

Über die Pepsinbestimmung nach Mette und die Notwendigkeit ihrer Modifikation für klinische Zwecke; von E. Nierenstein und A. Schiff[2]). Unter den Methoden zur Bestimmung des Pepsingehaltes menschlicher Magensäfte hat in jüngster Zeit neben der Methode Hammerschlags als modernstes Verfahren eine Methode von Mette vielfache Anwendung und Empfehlung gefunden. Flüssiges Hühnereiweiß wird in Glasröhren von 1—2 mm Lichtung aufgesogen und bei 95° koaguliert. Aus den Röhren werden kleine Zylinder ausgeschnitten, in den zu prüfenden Magensaft gelegt und

1) Pharm. Ztg. 1903, 129, Abbild.
2) Berl. klin. Wchschr. 1903, 268.

dann in den Thermostaten gebracht. Nach einer bestimmten Verdauungszeit werden die Längen der von jedem Ende verdauten Eiweißsäule unter der Lupe abgelesen. Diese »Verdauungslängen« bilden das Maß für den relativen Pepsingehalt der Säfte, und zwar sollen sich nach einem von Schütz und Borisson gefundenen Gesetze die Verdauungslängen wie die Quadratwurzeln aus den relativen Pepsinmengen verhalten. Betreffs einer ganzen Reihe notwendiger technischer Kautelen (Filtrieren des vorher zu Schaum geschlagenen Eiweißes, konstante Koagulationstemperatur und -Dauer etc.) muß auf die ausführliche Arbeit [1]) verwiesen werden. Untersuchungen an reinen Pepsinlösungen von bekanntem relativen Pepsingehalt ergaben die Brauchbarkeit des Verfahrens. Auf Grund dieser Tatsache wurde diese Methode vielfach zur Bestimmung des Pepsins in menschlichem Magensafte empfohlen, ohne zu prüfen, ob das Verfahren für diese weitaus komplexer zusammengesetzten Flüssigkeiten brauchbare Ergebnisse liefert. Wie die Verff. zeigen, enthalten die nativen Magensäfte Substanzen, welche die Verdauung nach Mette behindern und zwar so stark, daß die Verdauungslängen der nativen Säfte trotz deren höheren Pepsingehaltes kleiner ausfallen als die Verdauungslängen der mit der gleichen Salzsäure verdünnten Säfte. Weitere Versuche ergaben, daß man einen brauchbaren Vergleichsmaßstab für die Beurteilung des relativen Pepsingehalts der nativen Säfte erhält, wenn man die letzteren mit einer 1,8 ‰ Salzsäure auf das 16fache verdünnt. Diese Säfte sind sicher unbehindert, hier entspricht einem höheren Verdauungswert unbedingt auch tatsächlich der höhere Pepsingehalt.

Über die Endprodukte der Magenverdauung von Eiweißstoffen haben Salazkin und Kowalepskaja [2]) Untersuchungen angestellt. Sie verwendeten zweimal umkristallisiertes Oxyhämoglobin aus Pferdeblut, das bei 37 ° C. mit dem Magensafte eines Hundes verdaut wurde. Der Magensaft wurde nach der Methode von Pawlow gewonnen; er enthielt 0,5 % Säure und wurde zu dem zu verdauenden Eiweißkörper (145—223 g) portionsweise in Mengen von 400 bis 600 ccm alle 3—5 Tage zugesetzt. Die Gesamtmenge der verwendeten Flüssigkeit betrug 3890 bezw. 5450 ccm. Das ausfallende Hämatin wurde abfiltriert und das Filtrat weiterverdaut. Die Dauer der Versuche betrug 57 bezw. 44 Tage. Unter den Verdauungsprodukten konnte Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Tyrosin und wahrscheinlich auch Pyrrolidinkarbonsäure nachgewiesen werden. Hierdurch ist also die Hoppe-Seylersche Ansicht bestätigt worden, daß der Magensaft die Eiweißstoffe in kristallinische Verbindungen zu spalten vermag, während die bisher allgemein angenommene Meinung die war, daß die Spaltung nur bis zur Bildung von Peptonen gehe.

Die Analyse des normalen menschlichen Pankreassaftes hat Glaeßner [3]) durchgeführt. Der von ihm täglich in Menge von

---

1) Arch. f. Verdauungsk. B. 8. 2) Chem.-Ztg. 1903, 553.
3) D. Med.-Ztg. 1903, Nr. 22; d. Pharm. Ztg. 1903, 277.

700—800 ccm einem Operierten entnommene Pankreassaft enthielt Eiweiß und reagierte alkalisch, enthielt aber kein wirksames Trypsin, im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, die dem Pankreassaft je ein tryptisches, ein fettspaltendes und diastatisches Ferment zuschreibt. Das fettspaltende Ferment war nachzuweisen. Wird Galle oder Darmsaft hinzugefügt, so ist seine Wirkung stärker; im nüchternen Zustande ist sie geringer und steigt auf das Maximum einige Stunden nach der Verdauung. Das diastatische Ferment spaltet nur bis zur Maltose, der Darmsaft dagegen bis zur Glukose. Versuche mit Saccharose und Laktose ergaben, daß erstere vom Pankreassaft nicht angegriffen wird, dagegen vom Darmsaft. Der Milchzucker wird von beiden nicht angegriffen, man muß daher annehmen, daß er entweder als solcher resorbiert oder von Bakterien im Darm gespalten wird.

Über ein in der Leber gebildetes stickstoffhaltiges Kohlenhydrat, das durch Säure in Zucker umgewandelt wird; von J. Seegen[1]). Verf. beobachtete vor Jahren, daß Leberdekokt, welches mit 2 % Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre 6—8 Stunden lang erhitzt wurde, weit mehr Zucker (Traubenzucker) lieferte, als dem Leberzucker und dem aus der Verzuckerung des Glykogens hervorgehenden Zucker entspricht. Verf. suchte nun nach der Substanz, welche dieses Zuckerplus liefern könnte, und fand durch Ausfällung mit Alkohol (bis die Lösung 90 % des Fällungsmittels enthielt) einen Körper, der Stickstoff in beträchtlicher Menge enthielt und durch Säure in der Wärme in Zucker umgewandelt wurde. Dieser Substanz hafteten trotz wiederholten Auswaschens Eiweiß und Glykogen an. Auch ist dem Verf. die Reindarstellung dieser Substanz gelungen. Es wäre somit zum ersten Male ein in Traubenzucker umwandelbares Kohlenhydrat nachgewiesen, daß zweifellos aus Eiweißkörpern (des Leberdekokts) entsteht.

1) Chem.-Ztg. 1903, 529.

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Teil.

Von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Berichten über die Tätigkeit öffentlicher Untersuchungsanstalten sind besonders folgende zu erwähnen:

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1902. Erstattet vom Vorstand Dr. A. Reinsch unter Mitwirkung des Assistenten Dr. F. Bolm.

Bericht der Großherzogl. Badischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenburg über ihre Tätigkeit im Jahre 1902. Erstattet vom Vorstande Prof. Dr. J. Behrens.

Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1902. Erstattet von Prof. Dr. H. Kreis.

Bericht des Kantonschemikers des Kantons Bern für das Jahr 1902. Von Prof. Dr. Schaffer. Separatabdruck aus dem Verwaltungsberichte der Direktion des Innern.

Bericht des städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes zu Bochum über die Tätigkeit vom 1. April 1901 bis 31. März 1902. Vom Stadtchemiker Wilh. Schulte.

Bericht der nahrungsmittelchemischen Abteilung des chemischen Institutes der Universität Bonn über die Zeit vom 1. April 1901 bis zum 31. Dezember 1902. Erstattet von Dr. Th. Schumacher.

Jahresbericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg für 1902. Von Dr. E. Baier.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1901 bis 31. März 1902. Erstattet von Prof. Dr. Bernhard Fischer.

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April bis 31. Dezember 1902. Erstattet vom Direktor Prof. Dr. B. Fischer unter Mitwirkung der Assistenten Dr. S. Samelson und Dr. E. Springer.

4. Bericht des Vereins gegen Verfälschung der Lebensmittel und zur Hebung der Hauswirtschaft in Chemnitz über die Tätigkeit desselben vom 1. Oktober 1890 bis 30. September 1902. Herausgegeben von dem Vorsitzenden L. Friedrich, Oberlehrer.

Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1902. Erstattet von Direktor Dr. Adolf Beythien unter Mitwirkung der Assistenten Dr. H. Hempel und Dr. Paul Bohrisch.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Elberfeld für das Jahr 1902. Von Stadtchemiker Dr. Heckmann.

Jahresbericht des Kantonschemikers von St. Gallen über das Jahr 1901. Sonderabdruck aus dem Jahresbericht über die Verwaltung des Medizinalwesens u. s. w. des Kantons St. Gallen.

Jahresbericht des Kantonschemikers von St. Gallen über das Jahr 1902. Sonderabdruck aus dem Jahresbericht über die Verwaltung des Medizinalwesens und der öffentlichen Gesundheitspflege des Kantons St. Gallen 1902.

4. Bericht des hygienischen Institutes über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1900, 1901 und 1902. Erstattet vom Abteilungsvorsteher Dr. K. Farnsteiner unter Mitwirkung von Dr. K. Lendrich, J. Zink und Dr. P. Bullenberg.

Bericht des Chemischen Staatslaboratoriums in Hamburg für das Jahr 1902. Von Direktor Prof. Dr. M. Dennstedt.

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes Hameln im Jahre 1902. Von Prof. Dr. P. Vieth.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Hannover für die Zeit vom 1. Januar bis 31. Dezember 1902. Erstattet von Direktor Dr. Fr. Schwarz.

Jahresbericht der öffentlichen chemischen Untersuchungsanstalt von Dr. A. Ebeling, öffentl. angestellten Handelschemiker in Hannover, über die Zeit vom 1. April 1902 bis 1. April 1903.

Tätigkeit des chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes Heilbronn im Jahre 1902. Erstattet vom Vorstand des Institutes Dr. G. Benz.

Bericht über die Tätigkeit der K. K. chem. physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg im Jahre 1902. Von Dr. Bruno Haas.

Jahresbericht der Lebensmittel-Untersuchungs-Anstalt der Stadt Konstanz für das Jahr 1902. Von Stadtchemiker A. Wingler.

Bericht des kantonalen hygienischen Laboratoriums in Lugano 1902. Von Direktor Dr. E. Vinassa.

Bericht über Nahrungsmittel- und Drogen-Überwachung der Gesundheitsbehörde in Massachussets 1901.

Jahresbericht 1900, 1901, 1902 des öffentlichen chemischen Untersuchungs-Laboratoriums zu München. Erstattet von G. Buchner.

Bericht über die Tätigkeit der städtischen Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg während des Jahres 1902. Erstattet von dem Vorstande der Anstalt Inspektor H. Schlegel.

14. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des allgem. österr. Apotheker-Vereins 1901—1902. Verfaßt vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld.

15. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des allg. österr. Apotheker-Vereins 1902/03. Verfaßt vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld.

Bericht über die Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Österr.-Ung. Monarchie für das Jahr 1901. Von Direktor Regierungsrat Friedrich Strohmer.

Bericht über die Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Österr.-Ungar. Monarchie für das Jahr 1902. Von dem Direktor Regierungsrat Friedrich Strohmer.

Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes zu Osnabrück für das Geschäftsjahr 1901/02. Erstattet von Dr. W. Thörner.

Bericht über die im Jahre 1902 im städtischen Untersuchungsamte für Nahrungs- und Genußmittel und Gebrauchsgegenstände zu Osnabrück ausgeführten Untersuchungen. Vom Vorsteher Dr. Wilh. Thörner.

Bericht der Regierungs-Laboratorien der Philippinen-Inseln für das Jahr bis Ende August 1902. Vom Vorsteher Paul C. Freer.

Bericht über die Tätigkeit des öffentlichen chemischen Laboratoriums von Hofrat Dr. A. Forster in Plauen i. V. für 1901 und 1902.

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1901 bis 1. April 1902. Von Direktor Dr. J. Klein.

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1902 bis 1. April 1903. Von Direktor Dr. J. Klein.

Jahresbericht der städtischen Nahrungsmittelkontrolle zu Rotterdam für 1902. Vom Dirigenten Dr. A. Laue.

16. Jahresbericht der Bernischen Molkereischule in Rütli-Zollikofen für 1902. Erstattet von Albin Peter.

Bericht über die Tätigkeit der K. K. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Spalato im Jahre 1902. Von dem Leiter Fr. Goozdenovic.

Jahresbericht des thurgauischen kantonalen Laboratoriums für 1902. Von A. Schmid, Kantonschemiker in Frauenfeld.

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes zu Wreschen über das Jahr 1901. Erstattet von Direktor Dr. Tiemann.

Jahresbericht der landwirtschaftlichen Kreis-Versuchsstation zu Würzburg für 1901. Erstattet von Direktor Dr. Theodor Omeis.

Jahresbericht der landwirtschaftlichen Kreis-Versuchsstation, amtlichen Untersuchungsstelle der K. Zoll- und Steuerbehörde und staatliche Auskunftsstelle für Pflanzenschutz und Pflanzenkrankheiten zu Würzburg 1902. Erstattet von Direktor Dr. Th. Omeis.

Jahresbericht der Direktion des Gesundheitswesens des Kantons Zürich pro 1902.

Die Anwendung der Hefe als Reagens in der Nahrungsmittelchemie; von E. Prior[1]). Verf. brachte folgende Hefearten gewissermaßen als Trennungsreagentien in Vorschlag: 1. Saccharomyces Marxianus vergärt Saccharose, Glykose und Fruktose, jedoch keine Maltose. Die Hefe bildet also Invertin, jedoch keine Maltase. 2. Saccharomyces octosporus vergärt Maltose, Glykose und Fruktose, jedoch nicht Saccharose. Die Hefe bildet daher Maltase, aber kein Invertin. 3. Saccharomyces apiculatus vergärt nur Glykose und Fruktose, jedoch nicht Saccharose und Maltose, er bildet daher weder Invertin noch Maltase. 4. Die meisten Oberhefen, welche Invertin ausscheiden, zerlegen die Melitriose in Fruktose und Melibiose, vergären erstere und lassen Melibiose unvergoren, da diese Hefen keine Melibiase bilden. 5. Die Unterhefen, welche Invertin ausscheiden, bilden auch Melibiase. Sie zerlegen daher die Melitriose in Fruktose und Melibiose und letztere in Galaktose und Glykose. Sie vergären somit die Melitriose vollständig. 6. Die Unterhefen vom Typus Saaz vergären sämtliche angeführten Zuckerarten, ebenso die Unterhefen vom Typus Frohberg, doch vergären erstere die Dextrine so gut wie nicht, während letztere gewisse Dextrine etwas angreifen. 7. Die Hefe Logos vergärt die dem Zucker nahestehenden Dextrine vollständig oder fast vollständig. Man kann daher vermittels dieser Hefe die vergärbaren Dextrine von den nicht vergärbaren trennen. Die Art der rationellen Anwendung dieser Hefearten zu analytischen Zwecken hat Prior zwar noch nicht in allen Einzelheiten sicher feststellen können, doch läßt sich seiner Meinung nach die Analyse einer Saccharose, Fruktose, Maltose und Dextrine enthaltenden Flüssigkeit etwa wie folgt durchführen: a) In einem aliquoten Teil der die Kohlenhydrate enthal-

1) Vortrag, gehalten auf der 2. Jahresvers. d. freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker; Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1903, 916.

tenden Lösung wird die Reduktion in der für Invertzucker angegebenen Weise bestimmt. b) In einem zweiten Teil invertiert man die Saccharose nach Clerget und bestimmt in der invertierten Flüssigkeit wiederum die Zucker als Invertzucker. Aus der Differenz zwischen dem Gehalt an Invertzucker von b und a berechnet sich die Saccharose. c) Ein dritter Teil der ursprünglichen Lösung wird mit Hefenwasser versetzt, gelüftet und mit Saccharomyces Marxianus vergoren, wodurch man Saccharose, Glykose und Fruktose fortschafft. In einem Teil der vergorenen Flüssigkeit wird die Reduktion als Invertzucker bestimmt. Aus der Differenz zwischen a und c ergibt sich die Menge von Glykose und Fruktose. Um die Mengen jedes dieser Zucker zu erfahren, sind die Flüssigkeiten a und die vergorene Flüssigkeit c zu polarisieren. d) In einem kleinen, die Maltose und Dextrine enthaltenden Gärrückstande von c bestimmt man nach dem Filtrieren mittels Fehlingscher Lösung die Reduktion als Maltose. Der zweite größere Teil des Gärrückstandes von c wird entgeistet, mit etwas Hefenwasser versetzt, mit Hefe vom Typus Frohberg vergoren und nach der Gärung die Reduktion als Maltose bestimmt. Die Differenz zwischen der Reduktion der Gärrückstände c und d gibt die Menge der vorhandenen Maltose an. e) Der Gärrückstand von d enthält nur noch Dextrine, welche in der üblichen Weise nach Sachsse invertiert und als Glykose bestimmt werden. f) Will man, was in vielen Fällen, z. B. bei der Honigprüfung, von Wert sein dürfte, die Menge der vergärbaren, d. h. die weiter abgebauten Dextrine bestimmen, so zerlegt man den Gärrückstand von d noch mit Hefe Logos, welche die erwähnten Dextrine vergärt, die der Stärke nahestehenden aber unvergoren läßt.

Verwendung von kalzinierter Magnesia für die Veraschung organischer Substanzen; von H. Klein[1]). Der Verfasser hat zur Veraschung schwer verbrennbarer Substanzen an Stelle der üblichen Hülfsmittel (Alkalinitrate, Kalk, Baryt, Benzoesäure u. a.) mit ausgezeichnetem Erfolge gebrannte Magnesia benutzt. Er versetzt das zu veraschende Produkt (Milch, Blut, Harn, Muskelfleisch, gegorene Getränke, Konserven usw.) mit so viel schwerem Magnesiumoxyd, daß dessen Gewicht etwa 60—75 % vom Gewicht des bei 100° getrockneten Rückstandes der Probemenge jenes Produktes beträgt. Das Veraschen kann mit einer verhältnismäßig kleinen Flamme leicht ausgeführt werden. Die Asche ist absolut kohlefrei, sie eignet sich nach dem Auflösen in einer geeigneten Säure zum Nachweise und zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle, namentlich des Kupfers und Bleies. Die Chloride und Bromide werden vollkommen zurückgehalten und können genau bestimmt werden.

Veraschungsverfahren zur Bestimmung von Chlor in tierischen Flüssigkeiten und Organen, sowie in Nahrungsmitteln. Die verschiedenen bekannten Chlorbestimmungsmethoden geben, auf organische Objekte angewandt, unbefriedigende und fehlerhafte Re-

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 923.

sultate; auch das sonst sehr gut brauchbare Verfahren von Volhard-Salkowski versagt bei Anwesenheit von Salicylsäure in den Untersuchungsobjekten. C. Strzyzowski[1]) empfiehlt nun folgendes allgemein anwendbare Verfahren: Man dampft 10 ccm der tierischen Flüssigkeit mit 1 g Magnesiumoxyd im Platintiegel zur Trockne ein. Von Organteilen werden 10 g mit 1 g MgO und ungefähr 15 ccm Wasser auf dem Wasserbade eingedampft. Alsdann verascht man vorsichtig bei mäßiger Glühhitze. Den Glührückstand löst man in verdünnter Schwefelsäure, neutralisiert mit Calciumkarbonat und bestimmt in der Lösung das Chlor titrimetrisch nach Mohr. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der Volhard-Salkowskischen Methode gefundenen gut überein.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Harzen, Paraffin, Wachs u. dergl. führt man nach Kraemer und Sarnow[2]) am besten wie folgt aus: Man schmilzt etwa 25 g des zu untersuchenden Stoffes in einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden in einem Ölbade von ähnlicher Form. In die geschmolzene Masse (Höhe etwa 10 mm) taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden offenen Glasröhrchens von 6—7 mm lichter Weite, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das gefüllte Ende durch Drehen an der Luft in wagerechter Lage erkalten. Sobald die Masse nicht mehr fließt, nimmt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende leicht mit dem Finger fort. Auf die Harz- usw. Schicht (Höhe etwa 5 mm) gibt man alsdann 5 g Quecksilber, das am bequemsten in einem unten geschlossenen, mit Teilstrich versehenen Röhrchen abgemessen wird, und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, das wieder in ein zweites, mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt ist. In das innere Becherglas läßt man ein Thermometer so eintauchen, daß das Quecksilbergefäß desselben in gleicher Höhe mit der Harzschicht im Röhrchen steht, und erhitzt nun mit mäßiger Flamme. Die Temperatur, bei der das Quecksilber die Harzschicht durchbricht, notiert man als Schmelzpunkt bezw. Erweichungspunkt.

Schwefelbestimmungsverfahren „Rapid", eine einfache, quantitative Methode zur Ermittelung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbindungen überhaupt; von Fritz von Konek[3]) Verf. hat unabhängig von C. Sundstrom[4]) gefunden, daß der nach dem Verfahren von Parr[5]) in der Bombe verbleibende Rückstand zur quantitativen Bestimmung des in der Kohle vorhandenen Schwefels direkt benutzt werden kann. Zu diesem Zwecke wird zunächst der abgeschraubte Deckel der Bombe mit kaltem Wasser in ein 700 ccm fassendes Becherglas abgespült, sodann die Bombe in ge-

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1903, 1084. 2) Chem. Industr. 1903, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1903, 276. 3) Ztschr. f. angew. Chemie 1903, 516; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 293. 4) Chem. Centralbl. 1903, I, 786. 5) Ebenda II, 1050.

neigter Stellung in das Becherglas eingesetzt, 10 ccm kaltes Wasser zugegeben und das Becherglas sofort mit einem gutschließenden Uhrglase bedeckt, um Verluste durch Verspritzen bei der stürmischen Zersetzung des Natriumsuperoxydes zu vermeiden. Nach beendeter Zersetzung wird die Bombe mit Wasser abgespült, die Gesamtflüssigkeit, die nicht mehr als 200 ccm betragen soll, mit Salzsäure neutralisiert, aufgekocht, filtriert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt u. s. w. Bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes in Erdölen kann man zweckmäßig eine Bestimmung des Heizwertes verbinden. Da die Erdöle nur geringe Mengen von Schwefel enthalten, empfiehlt es sich mehrere Male je 0,3 g Substanz nach Parr zu verbrennen und mit den vereinigten Lösungen der Rückstände die Schwefelbestimmung auszuführen.

Über organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln; von W. Kerp[1]). Ebenso wie Farnsteiner[2]) hat Verf. beobachtet, daß die schweflige Säure in Nahrungsmitteln in organischer Bindung, vermutlich von einer Zuckerart, vorhanden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei der aldehydschwefligen Säure des Weines. Nachgewiesen wurde die Verbindung in geschwefelten Früchten und Hopfen, dagegen noch nicht in geschwefeltem Fleisch, wo der Nachweis durch die Eiweißstoffe erschwert wird.

Ein rasches Verfahren zum Nachweise von Thiosulfat in Lebensmitteln, auch bei Gegenwart von Sulfiten; von C. Arnold und C. Mentzel[3]). Verff. gründeten auf der Tatsache, daß Thiosulfat durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumamalgam Alkalisulfid oder — Hydrosulfid geben, während Sulfite unverändert bleiben, eine Methode zum schnellen Nachweis von Thiosulfat in Lebensmitteln. Zum Nachweis von Thiosulfat im Fleisch übergießt man 10—12 g fein gehacktes Fleisch mit ca. 10 ccm einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Weingeist, alsdann wird die Mischung langsam bis zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten auf ein trocknes Filter gebracht. In 2—3 ccm des Filkates werden etwa 1—2 ccm 0,5 %iges Natriumamalgam hinzugesetzt. Nachdem 10 Minuten lang unter bisweiligem Umschwenken Wasserstoff entwickelt ist, werden in kurzen Zwischenräumen 2—3 Tropfen 2 %iger Natriumnitroprussidlösung hinzugesetzt, wobei das Auftreten einer rötlichen Färbung das Vorhandensein von Thiosulfat beweist, bei einer Abwesenheit des letzteren entsteht nur eine gelbe Färbung. Zum Nachweis von Thiosulfat in Butter oder Margarine werden 10—12 g Butter oder Margarine mit 10 ccm einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Wasser langsam zum Sieden erhitzt und dann ruhig stehen gelassen, wobei allmählich eine Trennung des Fettes von der alkoholischen Flüssigkeit sattfindet. Nachdem die Höhe dieser Flüssigkeitsschicht 5—6 cm erreicht hat, was meist nach 10 Minuten geschehen ist, wird das Gemisch ohne Umschwenken gut gekühlt.

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 66. 2) Dies. Ber. 1902, 500. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 550.

und die Flüssigkeit abfiltriert. Mit dem Filtrat wird wie oben verfahren.

Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl; von Fr. Kutscher und H. Steudel[1]). Bei einer Nachprüfung an reinen, kristallinischen Präparaten, deren Stickstoffgehalt durch Bestimmungen nach Dumas kontrolliert wurde, ergaben sich ganz bedeutende N-Verluste, die vielleicht mit der Menge des zur Oxydation verwendeten Kupfersulfates oder Kaliumpermanganates in Verbindung zu bringen waren. Kreatin, Kreatinin, Lysin, Histidin, Körper von großer physiologischer Wichtigkeit, gaben bis zu 16 % Stickstoff zu wenig, wenn sie nach Kjeldahl verbrannt wurden; selbst bei der Harnsäure kann man zu schwankenden Werten kommen, wenn man nicht z. B. zu viel Permanganat zur Oxydation verwendet. Es erscheint nach den Resultaten nicht ohne weiteres angängig, in einem Niederschlage oder in einer Flüssigkeit nach Kjeldahl den Stickstoff zu bestimmen und nun aus der Menge des Stickstoffs theoretisch die Menge des im Niederschlage oder in der Flüssigkeit vermuteten Körpers zu berechnen. Derartige Berechnungen sind höchst unzuverlässig und geben möglicherweise ganz falsche Bilder der realen Verhältnisse. Vielleicht entweicht bei der Veraschung nach Kjeldahl ein Teil des Stickstoff als Blausäure, analog der Oxydation mit Baryumpermanganat; man kann aber auch an die Entstehung von Aminen denken, die nur schwer, teilweise gar nicht durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört werden.

Zu diesen Ergebnissen bemerkten C. Beger, G. Fingerling und A. Morgen[2]), daß sie mit reinem Kreatinin Stickstoffbestimmungen in der üblichen Weise sowie auch mit der von Gunning angegebenen Modifikation ausgeführt und richtige Resultate erhalten haben. Nach Ansicht der Verff. haben Kutscher und Steudel nicht lange genug erhitzt und infolgedessen nicht allen Stickstoff in Ammoniak übergeführt. Das Farbloswerden der Schwefelsäure ist kein Kriterium dafür, daß diese Umwandlung vollständig vor sich gegangen ist. Auch H. Malfatti[3]) widerspricht auf Grund seiner Untersuchungen den Ansichten von Kutscher und Steudel, daß in Kreatin und Kreatinin der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl nicht zu bestimmen sei. Ferner sprechen sich L. Sörensen und C. Pedersen[4]) dahin aus, daß bei richtiger Anwendung der Methode nach Kjeldahl auch richtige Resultate erhalten werden.

Bestimmung des organischen Stickstoffs ohne Apparate. Um die bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gebräuchliche Apparatur zu umgehen, behandelt man nach Denigès[5]) 1 g der zu untersuchenden Substanz in üblicher Weise mit reiner Schwefelsäure und gibt 10 ccm einer Lösung von Kaliumoxalat (3 : 10) hinzu. Nach vollkommener Entfärbung des Gemenges und Verflüchtigung des Wassers setzt man einen schräg abgeschliffenen Trichter auf

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, 39, 12. 2) Ebenda 329.
3) Ebenda 467. 4) Ebenda 513.
5) Rép. de Pharm. 1903, Nr. 5; d. Pharm. Ztg. 1903, 478.

das Kölbchen und erhitzt, bis nur noch etwa 2 ccm übrig bleiben, gibt nach dem Abkühlen 50 ccm Wasser hinzu und einige Tropfen Resazurin. Dann wird karbonatfreie Natronlauge bis zur schwachen Violettfärbung zugefügt und soviel Normalsäure, daß die Flüssigkeit zwiebelrot erscheint. Das Ganze wird dann in einen 100 ccm Meßkolben gegeben, gut nachgewaschen und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 50 cmm von der so erhaltenen Flüssigkeit werden nun mit 10 ccm Normalnatronlauge in einem Erlenmeyer-Kölbchen gekocht, bis alles Ammoniak verschwunden ist, was mit Hilfe eines mit Nesslers Reagens benetzten Glasstabes zu prüfen ist. Dabei sättigt die mit dem Ammoniak verbunden gewesene Säure eine äquivalente Menge Natronlauge. Man läßt nun erkalten, gibt 10 ccm Normalschwefelsäure und etwas Phenolphtaleïn zu und titriert mit Natronlauge bis zur Rotfärbung. Hat man hierzu z. B. 3,75 ccm gebraucht, so entsprechen dieselben der vorher an Ammoniak gebunden gewesenen Säure. Man zieht zur Korrektur 0,05 ccm ab und hat nun zu rechnen $3{,}7 \times 0{,}014 = 0{,}0518$ g Stickstoff. Diese Menge wurde in 0,5 g der ursprünglichen Substanz gefunden, ist also mit 200 zu multiplizieren, wenn man das Gewicht des N in Prozenten haben will. Denigès hat diese Methode mit Vorteil zur Bestimmung des Stickstoffs im Harn angewendet. Sie gab ebenso genaue Resultate wie das Hypobromitverfahren oder die Kjeldahlsche Bestimmung.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl empfehlen A. Grégoire und Em. Carpiaux zur Verhinderung des Schäumens Chlorcalcium zuzusetzen[1]).

Zur Bestimmung des organischen Stickstoffes — bei Gegenwart von Salpeter-Stickstoff; von Alfredo Quartaroli[2]). Ameisensäure wird durch Salpetersäure nach der Gleichung $3\,H_2CO_2 + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 3\,CO_2 + 2\,NO$ unter intermediärer Bildung von Oxalsäure oxydiert und zwar tritt bei Zusatz von 10 ccm Ameisensäure von 26° B., und 5 ccm conc. Schwefelsäure zu 1 g Natriumnitrat in der Kälte bezw. bei kurzem Erhitzen eine vollständige Zersetzung der Salpetersäure ein. Wenn der Salpeterstickstoff völlig zerstört ist, fügt man vorsichtig noch weitere 25 ccm Schwefelsäure hinzu und verfährt in der üblichen Weise nach Kjeldahl. Auf diese Weise läßt sich noch unter $^1/_2$ % organischer Stickstoff bei Gegenwart von viel Salpeterstickstoff bestimmen.

Über die Verwendung von Magnesia usta zur Bestimmung des Amidstickstoffes; von Fr. Müller[3]). Die Magnesia usta des Handels ist karbonathaltig. Auch nach dem Ausglühen bleibt ein Teil des Karbonates unzersetzt. Bei der Destillation mit Wasser wird Kohlensäure leicht abgespalten, wie schon Rose angegeben hat. Infolgedessen erhält man bei der Destillation von Ammoniak mit Magnesia usta im Destillate Kohlensäure und so für die Werte des

---

1) Chem. Centralbl. 1903, I, 1436. 2) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 36, 47; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 281.
3) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 38, 286.

Amidstickstoffes unrichtige, zu niedrige Werte. Um diesen Fehler zu vermeiden, ist es nötig, die Vorlage vor dem Zurücktitrieren zu kochen.

Zur Bestimmung des Nitrat-Stickstoffes empfiehlt Debourdeaux[1]) folgendes Verfahren: In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben werden 0,5 g Nitrat mit 50 ccm einer Lösung, die im Liter 35—40 g kristallisierte Oxalsäure, 50 g kristallisiertes Mangansulfat und 120 ccm 66 %ige Schwefelsäure enthält, versetzt und der Kolben in ein Wasserbad gestellt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die unzersetzte Oxalsäure mit Permanganat zurückgemessen.

Beiträge zur Frage der Fettbestimmung in tierischen Geweben, Futtermitteln u. dergl.; von Th. Pfeiffer und R. Rieke[2]).

Über die Hydrolyse pentosanhaltiger Stoffe mittels verdünnter Säuren und mittels Sulfitflüssigkeit, sowie über die Isolierung von Pentosen; von E. Hauers u. B. Tollens[3]). Kirschgummi wurde der Hydrolyse mit verdünnten Säuren unterworfen und dabei festgestellt, daß der Grad der Hydrolyse mit der Stärke der Säuren und der Zeit des Erhitzens wächst. Bei gleicher Prozentstärke wirkt Salzsäure bedeutend stärker, als Schwefelsäure. Ferner wurden der Hydrolyse unterworfen Gummi von La Plata, in dem viel Pentosan, wenig Galaktan enthalten ist. Ostafrikanischer Gummi: Arabinose, wenig Galaktose, Araban, Galaktan, Myrrhengummi, Gummi arabicum. Endlich fanden Verff., daß Sulfitflüssigkeit auf Pentosane wie verdünnte Mineralsäuren wirkt, am besten bei 115 bis 135°.

Versuche über Zuckerbestimmungen. Von Sonntag[4]) sind Versuche unternommen worden, bei Zuckerbestimmungen eine Methode zu finden, die eine schnelle Ausführung der Zuckerbestimmung gestattet. Dabei sollte das gewichtsanalytische Verfahren der Zuckerbestimmung durch Fehlingsche Lösung beibehalten werden, und handelte es sich lediglich darum, das erhaltene Kupferoxydul mittels eines einfacheren Verfahren zu bestimmen. Sonntag benutzte das Verfahren von Traphagen und Cobleigh, nachdem das durch Asbestfilter abfiltrierte Kupferoxydul mittels Ferrisulfat und Schwefelsäure behandelt, und das gebildete Ferrosulfat mittels Permanganatlötung tritriert wird. Dabei bleiben aber Teile von Kupferoxydul ungelöst, oder es wird beim Erwärmen das gebildete Ferrosalz zum Teil oxydiert. Sonntag brachte deshalb das auf einem Goochschen Tiegel gesammelte und gut ausgewaschene Kupferoxydul mit dem Asbeste vollständig in eine Glasstöpselflasche von 300 ccm Inhalt, die vorher mit Kohlensäure gefüllt war und schüttelte event. unter Zuhilfenahme von Porzellanschrot kräftig um, um das Kupferoxydul fein zu verteilen. Alsdann

1) Bull. scienc. pharmacol. 1903, 278 u. 358. 2) Mitteil. Landw.-Inst. Breslau 1902, 2, 295; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 288. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1902, 3306. 4) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 19 1903, Heft 3; d. Pharm. Centralh. 1903, 819.

wurde wieder Kohlensäure eingeleitet und dann durch den auf einen Trichter gestellten Goochschen Tiegel 50 ccm Ferriammonsulfatlösung (50 g Ferriammonsulfat und 50 ccm konz. Schwefelsäure in 1 Liter) gegossen, um das im Tiegel noch zurückgebliebene Kupferoxydul zu lösen. Die nach einigem Umschwenken erhaltene grüne Lösung wurde sofort mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung titriert.

Die Bestimmungsmethode der Kohlehydrate in Nahrungs- und Futtermitteln; von W. H. Krug [1]. Verf. gibt eine Übersicht über den Stand in der Trennung der Kohlehydratgruppen: Zucker, Stärke, Pentosane, Galaktane und Cellulosen.

Über die Bestimmung der Cellulose und des Lignins in Nahrungs- und Futtermitteln; von J. König [2]. Verf. weist zunächst darauf hin, daß die Resultate der Pentosanbestimmung nach Tollens nicht ohne weiteres in die bisherigen Untersuchungsergebnisse über die Zusammensetzung von Nahrungs- und Futtermitteln eingefügt werden können, weil die Pentosane in der nach dem bisherigen Weender-Verfahren ermittelten Rohfaser zum Teile mit enthalten sind und zwar in wechselndem Verhältnisse. Zur Umgehung dieses Übelstandes hat Verf. sein Glyzerinschwefelsäureverfahren ausgearbeitet [3]. Das Dämpfen ist hierbei dem Kochen vorzuziehen, weil die Resultate gleichmäßiger ausfallen. Ferner gibt er noch an, daß man statt der teuren Platintiegel ebensogut solche aus Reinnickel anwenden kann, sofern man nur beim Glühen eine stark oxydirende Flamme verwendet. Andernfalls bildet sich eine schwarze Schicht von Kohlenstoff-Nickel, die nur schwer zu entfernen ist und zu Gewichtsverlusten Anlaß gibt. Es hat sich nun herausgestellt, daß die nach dem Königschen Verfahren erhaltene Rohfaser statt der Pentosane andere Stoffe in größerer Menge enthalten muß, und zwar sind es Cuticularsubstanz und das Lignin. Dies ist insofern ein Vorteil des Verfahrens, als diese beiden Stoffe für die Ausnutzung ganz wertlos sind, nach dem alten Verfahren aber mit unter die stickstofffreien Extraktivstoffe gerechnet wurden. Verf. fand, daß man diese Stoffe bestimmen kann, wenn man mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung oxydiert. Das Verfahren liefert allerdings noch nicht immer reine Cellulose. Zur Ausführung der Bestimmung wird eine zweite Probe Substanz mit Glyzerinschwefelsäure gekocht, der Rückstand mit dem Asbestfilter verlustlos in ein etwa 800 ccm fassendes Becherglas übergeführt und unter Bedecken mit einer Glasplatte mit 100—150 ccm chemisch reiner, schwacher Wasserstoffperoxydlösung (3 gewichts%ig) und 10 ccm 24%iger Ammoniakflüssigkeit versetzt und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Alsdann werden 10 ccm stärkere Wasserstoffperoxydlösung (30 gewichts%ig) zugesetzt und dieses so oft wiederholt, bis die Rohfaser völlig weiß geworden ist. Beim dritten und fünften Zusatze fügt man noch je 5 ccm Ammoniakflüssigkeit zu. Ein ganz genaues Abmessen der Flüssigkeiten ist nicht nötig.

1) Chem. Centralbl. 1903, I, 61. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 769. 3) Dies. Ber. 1898, 681.

Dann erwärmt man 1—2 Stunden im Wasserbade und filtriert durch ein Asbestfilter und bestimmt die Cellulose aus der Gewichtsdifferenz vor und nach dem Glühen. Rohfaser minus Cellulose ergibt die Menge des Lignins. Die chemisch reine Wasserstoffperoxydlösung wird von E. Merck geliefert, kostet aber noch 30—35 Mk. für 1 kg. Wenn man diese nicht zur Verfügung hat, so muß man bei einem Gehalt derselben an Aluminiumsalzen in der Weise verfahren, daß man nach der Oxydation im Wasserbade erwärmt, um das Ammoniak zu entfernen, dann die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach ansäuert und das Erwärmen fortsetzt, bis das Alumiumhydroxyd sich gelöst hat. Bei ruhigem Stehen setzen sich dann Cellulose und Asbest vollständig zu Boden, sodaß die Lösung abgehebert werden kann. Den Celluloserückstand muß man nach der Filtration noch mehrmals mit Ammoniakflüssigkeit auswaschen, um etwa von der Salzsäure gefällte Oxydationsprodukte wieder zu lösen. Schließlich wird er mit Alkohol und Äther gewaschen. Geringe Mengen von Säuren in der Wasserstoffperoxydlösung stören nicht, da sie von dem Ammoniak neutralisiert werden.

Über die Zulässigkeit künstlicher Farbstoffe zum Färben von Lebensmitteln; von G. Schacherl [1]).

Über den spektroskopischen Nachweis der Farbstoffe in Nahrungs- und Genußmitteln; von J. Formánek [2]).

Den Nachweis von Benzoë- und Salicylsäure in Nahrungs- und Genußmitteln durch Sublimation führt G. Lagerheim [3]) in nachstehender Weise aus: 1 g des zu prüfenden Nahrungsmittels wird in einem Uhrgläschen mit aufgelegter Glasplatte vorsichtig bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Verdunsten des kondensierten Wassertröpfchens wird der Rückstand mikroskopisch untersucht. Beim Vorhandensein von Benzoësäure zeigen sich charakteritische, eisblumenähnliche Kristallansammlungen am Rande des Tröpfchens. Auf diese Weise gelingt es leicht, einen Gehalt von 0,12 g und weniger Benzoësäure in 1 kg Margarine nachzuweisen. In gleicher Weise vermag man den natürlichen Gehalt der Preißelbeeren an Benzoësäure nachzuweisen. In einem Liter Bier vermochte man noch einen Gehalt von 0,05 g festzustellen. Bei Flüssigkeiten, die stark schäumen oder spritzen, verwendet man statt des Uhrglases einen kleinen Becher oder kocht die Flüssigkeit in einem Erlenmeyerschen Kolben und läßt die Dämpfe sich auf einem mit kaltem Wasser zu zwei Drittel gefüllten Reagensglas verdichten und bringt den daran hängenden Tropfen zum Verdunsten auf einen Objektträger. Dieses Pelletsche Verfahren läßt sich auch vorteilhaft bei der Untersuchung von gefärbten oder zitronensäurehaltigen Flüssigkeiten zum Nachweis der Salicylsäure verwenden. Die auf dem Reagensglase niedergeschlagenen Wassertröpfchen werden in

1) Vortrag gehalten auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. 1903, Berlin; d. Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1903, 847 u. 867. 2) Ebenda; d. Apoth.-Ztg. 1903, 485. 3) Svensk. Farm. Tidskr. 1903, 173; d. Pharm. Centralh. 1903, 444.

ein Uhrgläschen übertragen und ihnen ein winziges Körnchen feinpulverisierten Eisenchlorides zugesetzt. Vorhandene Salicylsäure wird durch die bekannte Violettfärbung, welche durch anwesende Essigsäure nicht verhindert wird, angezeigt.

Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Pflanzensäuren, besonders in Nahrungsmitteln u. s. w.; von Schmitz-Dumont[1]).

Den Einfluß einiger Teerfarbstoffe auf die Verdauung hat A. Winogradow[2]) unter Zuhilfenahme von Eiweiß und künstlichem Magensaft studiert. Aus seinen Untersuchungen ergab sich folgendes: Die 12 Farben: *Safranin, Ponceau RR, Azofuchsin G, Orange II, Coeruleïn S, Phloxin R. B. N., Jodeosin, Chrysanilin, Magdalarot, Azoflavin, Benzopurpurin und Ceriese* üben schon in der Menge einiger Milligramme, was im Verhältnis zur Verdauungsflüssigkeit nur einige $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ % ausmacht, auf die Verdauung des Eiweißes durch Pepsin einen stark verlangsamenden, fast gänzlich hindernden Einfluß aus. Die 13 Farben: *Chinolingelb, Methylengrün, Säuregrün, Jodgrün, Azosäuregelb C, Gelb T, Naphtholgelb, Anilingrün, Primulin, Auramin O, Anilinorange, Martiusgelb und Metanilgelb* schwächen die Verdauungsfähigkeit des Pepsins merklich, wenn auch in etwas geringerem Grade als die 12 ersten Farben; sie erscheinen in jedem Falle nicht indifferent.

Zur Bakteriologie der Nahrungsmittel; von Klein und Houston[3]). In 7 % aller Milchproben, die Klein aus Milchkannen verschiedener Londoner Bahnhöfe entnahm, fand er Tuberkelbazillen. Man muß viele Proben untersuchen, da der Gehalt an pathogenen Keimen sehr schwankt. Bei über 30 % der mit Milch geimpften Meerschweinchen traten Abszesse auf, in denen Eiterkokken und Kolibazillen nachgewiesen wurden. Verf. hält das Vorkommen der Eitererreger für wichtig und glaubt, daß durch den Genuß derartiger Milch häufig Mandelentzündungen verursacht werden. Auch in Butter wurden Eiterbazillen gefunden; Margarine dagegen erzeugte bei damit geimpften Tieren keinerlei Veränderungen. In Büchsenkonserven wurden keine pathogenen Keime gefunden. In Würsten wurden Bazillen, die dem Typhusbazillus sehr nahestehen, gefunden; sie bildeten aber Sporen und verflüssigten Gelatine. Die Verff. haben ferner Versuche gemacht über die Fähigkeit von Cerealien, pathogene Keime zu vermehren und zu bewahren. Weizenmehl, Hafermehl und Reis dienten als Untersuchungsobjekte für die Erreger des Typhus, der Diphtherie, der Cholera und den Bac. pyocyaneus. Im allgemeinen gingen die Bazillen in wässerigen Lösungen dieser Mehlarten bald zu Grunde.

Beiträge zur Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen IV. Die Zersetzung pflanzlicher Futter- und Nah-

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 21.) 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1903, 589. 3) Rep. of the local Gov. Board, Vol. 30; d. Münch. med. Wchschr. 1903, 128.

rungsmittel durch Kleinwesen; von A. Spieckermann und A. Olig[1]).

B. Spezieller Teil.

Milch.

Über Kontrole der Marktmilch in Tsingtau[2]).

Die hygienische Differenzierung der Marktmilch auf biologischem Wege. Sion und Laptes[3]) bemühten sich, die Bordetsche Entdeckung, daß das Kaseïn der Milch präzipitiert wird, wenn man es mit Serum von Tieren, denen die gleiche Milch eingespritzt war, versetzte, für die Praxis nutzbar zu machen, indem sie mit Hilfe der Serummethode Verfälschungen der Milch nachweisen wollen. Die Sera, mit welchen die verfälschte Milch erkannt werden kann, werden in der Weise hergestellt, daß Kaninchen 6—7 mal Injektionen von 10—20 ccm der betreffenden Milchsorte, deren Unvermischtheit man später zu prüfen wünscht, in die Bauchhöhle erhalten. Will man nun z. B. Kuhmilch auf eine etwaige Verfälschung mit Schafmilch prüfen, so muß man in einem engen Glasröhrchen die Milch mit der 5—10mal größeren Menge eines Schafmilchkaninchenserums prüfen. Entsteht nach 10—15 Minuten ein flockiger Niederschlag, so enthielt die Kuhmilch Schafmilch, im anderen Falle bleibt die Flüssigkeit unverändert. Den geschilderten Methoden haften noch viele Mängel, so vor allem die nur von sehr sachkundiger Hand gegebene Möglichkeit der Ausführung, an, so daß sie wohl schwerlich Einführung in die Praxis erlangen dürften.

Über das Verhalten der Typhusbazillen in der Milch und deren Produkten; von R. Bassenge[4]). Die Ergebnisse der Untersuchungen des Verf. lassen sich dahin zusammenfassen: 1. daß eine Erwärmung der Milch auf 60° C. für die Dauer von 5 Minuten genügt, um etwa in der Milch enthaltene Typhusbazillen mit Sicherheit abzutöten; 2. daß für diesen Zweck tönerne Gefäße geeigneter sind, als eiserne oder Emailleblechgefäße; 3. daß das Zugrundegehen der Typhusbazillen in roher Milch durch Bildung von Säuren (Milchsäure, Buttersäure, Ameisensäure u. a.) bedingt ist, sobald diese Säurebildung einen Prozentgehalt von 0,3—0,4 überschreitet und länger als 24 Stunden eingewirkt hat; 4. daß in Buttermilch, Molke und Butter die Typhusbazillen beim Eintreffen derselben Bedingung zu grunde gehen; 5. daß bei Rahmgewinnung für den Butterungsprozeß durch Zentrifugieren die in der Milch enthaltenen Typhusbazillen größtenteils in den Rahm übergehen und sich in demselben bis zum Eintreten der in 3. mitgeteilten Bedingungen

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 193, 241, 289. 2) Pharm. Centralh. 1903, 231. 3) Ztschr. f. Fleisch- und Milchhygiene 1902, Heft 1 u. 2; d. Pharm. Centralh. 1903, 495. 4) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 675.

halten können, also noch zu einer Zeit darin enthalten sind, in welcher der Wohlgeschmack der Butter noch nicht beeinträchtigt ist.

Abtötung der pathogenen Keime in der Molkereimilch durch Erhitzung ohne Schädigung der Milch und Milchprodukte; von Tjaden[1]. Im Großbetriebe genügt die 1—2 Minuten dauernde Erhitzung der Milch auf 85°, um die Erreger der praktisch wichtigen ansteckenden Krankheiten abzutöten. Bei einer derartigen Erhitzung geht die Milch Veränderungen ein; diese sind jedoch bei geeignetem Verfahren so gering, daß die Verwertung der einzelnen Bestandteile nicht behindert wird. Eine Ausnahme macht nur die Herstellung von Hartkäsen aus erhitzter Milch, die bis jetzt in einwandsfreier Weise noch nicht gelungen ist. Die einstündige Erhitzung der Milch auf 60—65° genügt anscheinend ebenfalls zur Vernichtung der Krankheitserreger, doch gestatten die vorliegenden Versuche nock kein abschließendes Urteil. Das letztere Sterilisierverfahren ändert die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Milch in so geringem Maße, daß eine Weiterverwertung derselben zum direkten Verbrauche seitens der Bevölkerung möglich ist. Die Dauererhitzung ist aus wirtschaftlichen Gründen zur Zeit nur dort durchführbar, wo die Milch ihre höchste Verwertung findet, d. h., wo sie unzerlegt zum direkten Verbrauche an die Bevölkerung wieder verkauft wird.

Bakterium lactis aërogenes in der Milch; von M. Dominikiewicz[2].

Neues Verfahren zur Herstellung von Säuglingsmilch; von Loock[3]. Zwecks Herstellung von Säuglingsmilch hat Verf. einen Kochtopf konstruiert, der mit einem Deckel hermetisch verschließbar ist, in welchem sich ein Kugelventil befindet. Die Milch wird in Gefässen, die einen mit Krümmungen versehenen Hals haben, der mit einer Glaskappe bedeckt wird, in dem Kessel so lange der Einwirkung des Wasserdampfes ausgesetzt, daß 5 Minuten lang der Dampf durch das Kugelventil entweicht. Da der Kessel nur etwa 1½ Zentimeter hoch mit Wasser angefüllt wird, so beginnt bereits nach 5—10 Minuten der Dampf auszuströmen. Die Milch selbst erreicht dabei eine Temperatur von 85°. Beim Abkühlen ist eine Infektion der sterilisierten Proben nicht möglich, da die Bakterien enthaltenden Staubteilchen der Luft durch die Krümmungen des Flaschenhalses aufgehalten werden.

Darstellung sterilisierter und pasteurisierter Milch. Nach dem Erhitzen der Milch auf Temperaturen von 100° und darüber wird auf die Oberfläche der der dieselbe enthaltenden Gefäße kaltes Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit in fein verteiltem Zustande oder in Staubform geblasen. Hierdurch entsteht über der Milch ein Vakuum, so daß letztere während der

---

1) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 976. 2) Milch-Ztg. 1903, 817; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 405. 3) Ztschr. öffentl. Chem. 1903, 385.

Abkühlung im Sieden bleibt und infolgedessen keinen Kochgeschmack annimmt. D. R.-P. No. 141495 von Chem. Fabrik Rhenania in Aachen[1]).

Bei Pasteurisierung von Milch in offenen Gefäßen haben Russel und Hastings[2]) die Beobachtung gemacht, daß die Abtötung der Keime schwerer erfolgt, als in geschlossenen. In letzteren erfolgt sie bei ungefähr 76° C., in offenen Gefäßen genügt diese Temperatur nicht. Denn die an der Oberfläche gebildete Haut enthält noch entwickelungsfähige Keime, wenn die darunter befindliche Milch bereits steril ist, und wenn die erste Haut entfernt wird, so sind die später gebildeten Häute steril. Dies liegt jedoch nicht an der geringeren Oberflächentemperatur, sondern die Haut enthielt, nachdem sie in Wasser von entsprechender Temperatur gebracht worden war, in dem sie untersank, immer noch entwickelungsfähige Keime.

Zur Pasteurisation der Kindermilch in Hospitälern; von Martenson[3]).

Pasteurisierte, sterilisierte, maternisierte und humanisierte Kindermilch; von Fr. Siedler[4]).

Über den Einfluß der Erwärmung auf die Gerinnung der Kuhmilch; von W. Silberchmidt[5]). Je höher die für Sterilisierung der Milch angewandte Temperatur ist und je länger die Milch erwärmt wird, um so später tritt die Gerinnung durch eingeimpftes Bact. coli ein. Noch bedeutender vermindert sich durch Erhitzen die Gerinnungsfähigkeit durch Lab, indem gleichzeitig die Form des Gerinnsels verändert wird.

Zur Unterscheidung roher Milch von gekochter. M. Dupouy[6]), der im Jahre 1897 zuerst das Paraphenylendiamin vorschlug als ein Mittel zur Unterscheidung roher Milch von gekochter, weist nun neuerdings darauf hin, daß Paraphenylendiamin infolge seiner Eigenschaft, in Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft gefärbt zu werden, sich weniger gut als Reagens zu diesem Zwecke eigne, als nach seinen neuesten Erfahrungen das kristallisierte Guajakol, dessen Lösungen sich in braunen Gefäßen fast unverändert halten. Den Gebrauch dieses Reagens gibt er wie folgt an: Man nimmt ein bestimmtes Volumen Milch, dem man eine gleiche Menge einer wässerigen 1 %igen Lösung von kristallisiertem Guajakol und einen Tropfen Wassertoffperoxydwasser zufügt; mit ungekochter Milch erhält man eine granatrote Färbung, nicht jedoch mit gekochter oder pasteurisierter Milch. Es sei noch bemerkt, daß Dupouy jene in der ungekochten Milch unverändert enthaltene Oxydase, auf deren Wirkung obige Reaktion zurückzuführen ist, *Lactanaëroxydase* nennt.

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 495. 2) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 144. 3) Vortrag gehalten auf der deutschen Naturforscher-Vers. zu Kassel 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 683. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 205 u. 217. 5) Deutsch. med. Wochenschr. 1903, 27. 6) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 305.

Zur Unterscheidung roher Milch von gekochter empfiehlt auch Kollo[1]) das von Dupouy (s. oben) vorgeschlagene Guajakol. Versetzt man ungekochte Milch mit dem gleichen Volum 1 %iger Lösung von kristallisiertem Guajakol in Wasser und einem Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, so tritt sofort Rotfärbung auf. Die Reaktion tritt gleichmäßig bei Vollmilch, Magermilch, Rahm und Molken ein. Erhitzt man die Milch nur sehr kurze Zeit auf 60—70° C., so erhält man noch deutliche Rotfärbung, aber nicht mehr nach längerem Erhitzen. Ein Gemisch von roher und gekochter Milch gibt sofort noch deutliche Färbung, die aber nach kurzem Stehen verblaßt. Zu Gunsten der Guajakol-Reaktion spricht die Haltbarkeit der Lösung, die sich in dunklen, gut verschlossenen Flaschen lange aufbewahren läßt. Die Reaktion läßt sich durch Verwendung des Guajacolum liquidum absolutum des Handels noch vereinfachen, von dem 2 Tropfen im Reagensrohr mit etwa 10 ccm Wasser gemischt werden. Bei undeutlicher Reaktion empfiehlt es sich, die genauere Rubnersche Methode in Anwendung zu bringen.

Zum Nachweis ungekochter Milch eignet sich nach E. Saul[2]) das *Methyl-o-amidophenolsulfat.* Man verfährt am besten in folgender Weise: Zu 10 ccm Milch werden 1 ccm einer 1 %igen Methyl-o-amidophenolsulfatlösung und ein Tropfen der gewöhnlichen (ca. 3 %igen) Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt. Innerhalb 30 Sekunden tritt Rotfärbung auf, falls überhaupt rohe Milch vorhanden ist. Eine später auftretende leichtere Färbung muß unberücksichtigt bleiben. Kaustische Alkalien zerstören die Farbe, verdünnte Säuren üben keine Wirkung auf dieselbe aus. Borax, Borsäure, Soda, Bikarbonat haben keinen hindernden Einfluß auf die Reaktion, während Anwesenheit von Formaldehyd auch Färbung veranlaßt. Auf 75° erhitzt, verliert die Milch die obenerwähnte Eigenschaft. Das Methyl-o-amidophenolsulfat ist leicht zugänglich in dem photographischen Entwickler Ortol, in dem es mit Hydrochinon gemischt ist, welches die Reaktion nicht stört.

Zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch hatte Utz[3]) die Benutzung von Ursol *D* in Tablettenform vorgeschlagen. Neuerdings[4]) gibt er nun als Ersatz des Wasserstoffperoxydes die Benutzung von Tabletten aus Baryumperoxyd mit Kaliumbisulfat oder aus Kaliumperkarbonat oder aus Ammoniumpersulfat an, wovon er das letzte für das beste hielt. Er warnt nur davor, von dem Ammoniumpersulfat zu viel zur Reaktion zu nehmen, weil sonst leicht an und für sich Blaufärbung eintreten und zu Täuschungen Anlaß geben kann. Aus Vorsicht bringt er zunächst das Ursol und das Ammoniumpersulfat mit etwas Wasser zusammen und setzt die Milch erst zu, wenn Blaufärbung nicht eingetreten ist. Weiter macht Verf. darauf aufmerksam, daß Ursol *D* die der Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin geschützte Warenbezeichnung für p-Phenylendiamin ist, daß aber doch zwischen

1) Pharm. Post 1903, 741. 2) The Brit. Med. Journ. 1903, No. 2203.
3) Dies. Ber. 1902, 512. 4) d. Pharm. Centralh. 1903, 264.

Ursol *D* und reinem p-Phenylendiamin ein Unterschied besteht, daß also wahrscheinlich Ursol *D* auch andere Stoffe enthält, die auf die Reaktion nicht ohne Einfluß sind. Von Weber ist angegeben worden, daß die Oxydasereaktionen, die zur Kontrolle der Milch benutzt werden, durch Zusatz von Rhodansalz vollständig gehemmt werden, daß also rohe Milch wie gekochte reagiert. Utz konnte das für die anderen Reaktionen bestätigen, während reines p-Phenylendiamin die Milch zunächst gelbgrün färbt. Die Farbe verschwindet aber bald und macht einem reinen Weiß Platz, so daß auch hier unter Umständen die Sicherheit der Unterscheidung leidet. Mit Ursol *D* wird die Milch auch rasch gelbgrün, nimmt jedoch bald die charakteristische blaue Farbe an, wie es gewöhnlich bei ungekochter Milch der Fall ist. Dieser Reaktion schadet also ein Rhodanzusatz nicht.

Hierzu machte Wirthle [1]) folgende Bemerkungen: Nach seinen Untersuchungen ist Ursol *D* reines p-Phenylendiamin, und sein Verhalten beim Nachweise von ungekochter Milch in dem Falle, daß dieser Rhodansalze zugesetzt worden sind, ist kein anderes, wie das von reinem p-Phenylendiamin, wenn man mit beiden Körpern genau in derselben Weise verfährt. Das von Utz gefundene verschiedene Verhalten ist nicht auf eine Verunreinigung des p-Phenylendiamins im Ursol zurückzuführen, sondern darauf, daß Utz das p-Phenylendiamin nach der Storchschen Vorschrift (5—10 ccm Milch, 1 Tropfen 0,2 %iges Wasserstoffperoxyd und 1—2 Tropfen 2 %iger wässeriger p-Phenylendiaminlösung) das Ursol nach seiner eigenen Vorschrift (2 ccm Milch 0,5 ccm 0,27 %iges Wasserstoffperoxyd und einige Tropfen Ursollösung) also mit mindestens der zehnfachen Menge Wasserstoffperoxyd angewendet hat. Durch die Rhodansalze wird das Wasserstoffperoxyd zerstört, und es muß daher bis zum Eintreten der Reaktion eine größere Menge Wasserstoffperoxyd zugesetzt werden. Nach weiteren Untersuchungen zeigen auch Eisenoxydulsalze das gleiche Verhalten.

Storchs Verfahren zur Unterscheidung roher von gekochter Milch; von Ew. Weber [2]). Nach einer ausführlichen Besprechung des Storchschen Verfahrens und der über dasselbe bisher vorliegenden Erfahrungen berichtete Verf. über seine eigenen Untersuchungen, welche er einmal unter Anwendung der von Storch vorgeschriebenen Reagentien, sodann auch unter Benutzung des gewöhnlichen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds angestellt hat. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß 1. die Ausführung des von Storch angegebenen Verfahrens zwar einfach und leicht ist, das Paraphenylendiamin ist jedoch nicht leicht zu beschaffen und die Lösung nur kurze Zeit haltbar, 2. das Verfahren für mit Formalin konservierte Milch nicht brauchbar ist, 3. genügend erhitzte Milch nach einiger Zeit eine ähnliche Färbung wie rohe gibt, und daß 4. die Probe nur bei süßer Milch,

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 432. 2) Ztschr. Fleisch- und Milch-Hygiene 1902/3, 13, 84, 112; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 99.

nicht aber bei saurer Milch, Molke oder Milchserum anwendbar ist.

Der Nachweis einer Erhitzung der Milch; von M. Siegfeld [1]). Der Verf. hat eine große Anzahl der Methoden, welche zur Unterscheidung von erhitzter und nicht erhitzter Milch in Vorschlag gebracht worden sind, einer Nachprüfung unterzogen und kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schlusse, daß zu diesem Zwecke das p-Phenylendiamin unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd vor allen anderen empfohlenen Reagentien den Vorzug verdient. Rohe Milch gibt hiermit bekanntlich eine augenblicklich eintretende blaugraue Färbung, die rasch in Indigoblau übergeht, erhitzte Milch gibt keine Färbung. Molke von nicht erhitzter Milch gibt eine violettbraune Färbung. Saure Milch gibt die Reaktion nicht, erlangt jedoch durch Neutralisieren die Reaktionsfähigkeit wieder. Bei Anwendung einer unzersetzten Lösung gestattet das p-Phenylendiamin 5 Teile roher Milch in 95 Teilen erhitzter mit aller Schärfe nachzuweisen. Die Reaktion tritt sofort ein, und die Färbung verblaßt erst nach mehreren Tagen zu einem hellen Rosa. Die Lösung des p-Phenylendiamins zersetzt sich allmählich und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Die verschiedenen Methoden zur Unterscheidung gekochter und nicht gekochter Milch wurden auch von T. Wagner [2]) einer Nachprüfung unterzogen, wobei Verf. fand, daß die von Plaut, M. Rubner und Middelton vorgeschlagenen Methoden viel Zeit beanspruchen und nicht genügend genaue Resultate liefern. Die Guajaktinkturprobe gibt immer gute Resultate. Man nimmt am besten eine 5%ige alkoholische Lösung. Die bei 60° pasteurisierte Milch gibt dieselbe Reaktion, wie ungekochte nur weniger intensiv; die bei 85—90° pasteurisierte gibt die Reaktion gekochter. Die Guajakprobe kann auch bei saurer Milch, saurem Schmante, Rahm und von Serum, welches durch Alaun oder organische Säuren erhalten wurde, angewendet werden. Die Methylenblau-Formalinprobe von Schardinger, sowie die Probe mit Ursol von Utz geben ebenfalls gute Resultate.

Entsteht beim Kochen der Milch Schwefelwasserstoff? Da Raudnitz im Gegensatz zu anderen Beobachtern beim Kochen von Milch mittels Bleipapier keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff nachweisen konnte, hat Utz [3]) von neuem diesbezügliche Versuche angestellt und als Reagens für Schwefelwasserstoff die von Ganassini empfohlene Lösung von Ammoniummolybdat und Rhodankalium benutzt. Bleipapier erwies sich aber doch als empfindlicher. Verf. bestätigt die früheren Angaben von Fynn, Schreiner, Oppenheimer, Rubner u. a. über die Bildung von Schwefelwasserstoff beim Kochen von Milch.

Der Gefrierpunkt der Milch schwankt nach den Untersuchungen

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 764. 2) d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 378. 3) Milch-Ztg. 1903, 384.

von L. Nencki und Th. Podczaski[1]) in Übereinstimmung mit denen von Parmentier zwischen den engen Grenzen von — 0,55 bis — 0,57° C. und wird weder von der Rasse, noch von Alter, Nahrung, Melkzeit und Brunst wesentlich beeinflußt. Mischmilch mehrerer Kühe schwankt im Gefrierpunkt zwischen — 0,55 und — 0,56° C. Bei in geschlossenen Gefäßen pasteurisierter oder sterilisierter Milch wird der Gefrierpunkt nicht verändert, während er beim Kochen in offenen Gefäßen mehr oder weniger, je nach der Menge des verdampfenden Wasser, erniedrigt wird. Da der Gefrierpunkt nur von den gelösten Stoffen abhängig ist, so wird er weder vom Fettgehalt noch vom Gehalt an Trockensubstanz beeinflußt. Er läßt daher eine Beimischung von Salzen und Wasser erkennen. Beim Zusatz von 0,125 g Natriumbikarbonat zu 100 ccm normaler Milch wurde der Gefrierpunkt von — 0,56 auf — 0,61° C. erniedrigt und beim Zusatz von 3,6 % Wasser auf — 0,53° C. erhöht.

Über Eismilch stellte Bischoff[2]) Versuche an, die folgendes lehren: Für die Beurteilung der Marktmilch bietet der Säuregrad einen besseren Anhalt als die Keimzahl. Durch niedere Temperaturen, die ein Gefrieren nicht bewirken, läßt sich Milch nur wenige Tage genußfähig erhalten. Selbst bei 0° tritt nur eine Verzögerung der Keimentwickelung und Säurebildung, aber kein Aufhören des Wachstums der Milchkeime ein. Die Haltbarkeit der Milch ist abhängig von der Sauberkeit bei der Gewinnung der Milch und von der Schnelligkeit der Durchkühlung. Erst mit dem Augenblick des Gefrierens der Milch tritt eine anhaltende Keimverminderung auf, der Säuregrad bleibt derselbe. Beim Gefrieren wird das Milchfett zu festen Klümpchen verwandelt, die sich beim Erwärmen lösen. Erst nach längerem Gefrieren (etwa von 14 Tagen an) beobachtet man zahlreiche lockere Flöckchen aus Milcheiweiß und Fett, die sich beim Aufkochen einer 3—5 Wochen lang gefrorenen Milch lösen, bei längerem Gefrieren werden sie schwer löslich, zuletzt unlöslich. Läßt man Milch in größeren Gefäßen gefrieren, so werden die Milchbestandteile durch Ausfrieren des Wassers vom Rande aus nach der Mitte zu konzentrierter; es ist daher rationell, die Milch in Flaschen — Literflaschen — gefrieren zu lassen.

Über die Wirkung und den Verbleib einiger an Milchkühe verfütterten Mineralstoffe stellte Clemens Schulte-Bräuninghaus[3]) Versuche an. Er gab Kalk als Calciumoxyd, Chlor als Kochsalz, Phosphorsäure als phosphorsauren Kalk und Eisen als essigsaures Eisen. Es ergab sich, daß die Beigabe von Mineralstoffen den Milchertrag und den Fettgehalt der Milch nicht beeinflußt. Der Gehalt der Milch an Gesamtasche ist ein sehr konstanter, er wird durch Beifütterung von Mineralstoffen kaum merk-

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1139.
2) Arch. f. Hygiene 1903, 68. 3) Molk.-Ztg. 1903, 601.

lich beeinflußt. Von den untersuchten Mineralstoffen ist der Kalk derjenige, dessen Gehalt in der Milchasche einen gewissen wahrnehmbaren Grad von Veränderlichkeit zeigt, der in gewissen, wenn auch engen Grenzen durch die Fütterung beeinflußt werden kann. Durch reichliche Gaben von Kalk kann z. B. der Kalkgehalt der Milchasche um 3—6 % erhöht werden. Diese Kalkerhöhung trat sowohl bei der Fütterung von Ätzkalk als auch bei der Verabfolgung von phosphorsaurem Kalk auf. Immerhin ist hierbei die Zunahme des Kalkgehaltes in der Milch nur so gering, daß sie für die Beschaffenheit der letzteren ohne Bedeutung ist, sie hält sich innerhalb der engen Grenzen, innerhalb welcher sich der Kalkgehalt von Milch verschiedener Kühe bewegt. Kochsalzgaben bewirken keine Steigerung des Chlorgehaltes der Milch. Der Chlorgehalt der Milch nimmt unabhängig von der Kochsalzfütterung mit fortschreitender Laktation ganz erheblich zu. Ganz unbeeinflußt blieb bei den Versuchen der Phosphorsäuregehalt der Milch. Allerdings lieferten die Versuchstiere von vornherein eine phosphorsäurereiche Milch. Es ist nicht unmöglich, daß bei mangelhaftem Phosphorsäuregehalt der Milch Phosphatfütterung von Einfluß sein kann. Der Eisengehalt der Milch wurde durch Eisenfütterung nicht wesentlich beeinflußt.

Die Wirkung der Kornrade auf die Milchproduktion; von J. Hansen[1]). Die Kornrade wurde mit Weizenkleie verglichen, da in dem Gehalte an Proteïn zwischen dieser und den verwendeten Konradegemischen kein nennenswerter Unterschied war. Wie die Versuche zeigten, wird ein Futter mit 40 % Kornradegehalt, wahrscheinlich auch noch ein solches mit 50 % ohne Nachteil von den Kühen gefressen. Die Milchsekretion wird, soweit die Milchmenge und die Produktion von Milchfett und Trockensubstanz in Frage kommt, eher vorteilhaft als nachteilig beeinflußt. Die Produktion von Fett, Trockensubstanz und fettfreier Trockensubstanz war in den Kornradeperioden eine größere als in den Perioden, in welchen die Tiere mit reiner, gesunder Weizenkleie gefüttert wurden. Trotz alledem ist die Kornrade aber doch kein für Milchkühe geeignetes Futter. Wenn sie auch nicht die Menge der Milch und die quantitative Produktion der einzelnen Milchbestandteile schädigt, so hat sich diese Schädigung doch in qualitativer Beziehung deutlich herausgestellt. Die Kornrade verschlechtert die Qualität des Butterfettes bezw. der Butter. In Geschmack und Geruch der Milch wurden irgend welche besondere Merkmale nicht gefunden. Die Butterung war jedoch mit außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft. Trotz normaler Butterungsbedingungen dauerte es sehr lange, bis die Butterbildung eintrat, und die gewonnene Butter war von sehr minderwertiger Qualität. Sie war bröckelig, streifig, auch sofort ranzig und schon am zweiten Tage kaum mehr genießbar. Eine nachteilige Einwirkung der Kornrade auf die Zunahme am Lebendgewicht wurde nicht bemerkt.

---

1) Landw. Jahrb. 1903, 899; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 68.

Versuche über den Einfluß einiger Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes; von A. Harnoth[1]).

An dem Übergange von Futterfett in die Milch kann nach den Untersuchungen von Paraschtschuk[2]) nicht mehr gezweifelt werden. Die an einer Ziege, welche Luzernenheu, Gerstenstrohhäcksel, Erdnußkuchenmehl und Weizengrieskleie und mittags mit gekochten Kartoffeln die zu prüfenden Fettsubstanzen erhielt, ausgeführten Versuche ergaben, daß die bei Fütterung von Jodfett in der Milch nachweisbare Jodfettverbindung im Körper nicht neu gebildet, sondern unmittelbar aus dem Futter übernommen wird, und daß auch andere Fette des Futters in die Milch übergehen.

Einfluß der Baumwollensamenmehl- und Sesamkuchenfütterung auf die Beschaffenheit des Butterfettes; von Swaving[3]). Die Versuche des Verfs. ergaben, daß bei der Fütterung von Baumwollensamenmehl der bei der Halphenschen Reaktion wirksame Bestandteil innerhalb 24 Stunden in die Milch übergeht und bis zu gewissen Grenzen bei steigender und anhaltender Fütterung mit Baumwollensamenmehl zunimmt. Sobald diese Fütterung aufhört, ist solches an der verringerten Stärke der Halphenschen Reaktion bemerkbar; es dauert aber einige Tage bis das Öl bezw. der die Reaktion bedingende Bestandteil wieder aus dem Körper vollständig verschwunden ist. Weder auf die Butterfettproduktion jedoch, noch auf die Refraktometerzahl, noch auf die Reichert-Meisslsche Zahl des Butterfettes hat die Fütterung mit Baumwollensamenmehl Einfluß. Bei der Fütterung mit Sesamkuchen geht der Stoff des Sesamöles, welcher die Baudouinsche bezw. die Soltsiensche Reaktion hervorruft, nicht in das Butterfett über.

Über den Einfluß der Arbeitsleistung auf die Milchsekretion der Kühe; von Jos. Dolgich[4]).

Über eine bis dahin unbekannte Ursache zu unvollkommener Entrahmung; von Chr. Barthel[5]). Verf. beobachtete, daß Milch, welche vor dem Zentrifugieren einer kräftigen mechanischen Behandlung unterworfen wurde, sich nachdem nur unvollkommen entrahmen ließ. Bei einem Vergleich von Magermilchproben, die solcher Vollmilch entstammten, welche entweder keiner kräftigen mechanischen Behandlung unterworfen worden war oder vor dem Zentrifugieren einige Zeit im Butterfaß behandelt worden war, zeigte letztere Magermilch bei der mikroskopischen Betrachtung eine weitaus größere Zahl äußerst kleiner Fettkügelchen, als die gewöhnliche Magermilch aufwies. Wahrscheinlich ist die Mehrzahl dieser kleinsten Fettkügelchen durch Zerspaltung der größeren bei dem Butterungsprozeß entstanden. Verf. weist ferner darauf hin, daß bei der Fettbestimmung in einer solchen Magermilch nach dem Extraktionsverfahren, bei welchem das Fett aus der auf Papier,

1) Mitt. d. Landw. Institutes Breslau 1902, 71; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 93. 2) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 40. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 97. 4) Ber. aus dem physiol. Labor. d. Univers. Halle 1902, 53; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 392. 5) Milch-Ztg. 1903, 32, 337.

Gips, Kaolin u. s. w. eingetrockneten Milch ausgezogen wird, die am feinsten verteilten Fettkügelchen vom Äther nicht erreicht werden. Die Untersuchungsergebnisse müssen demnach von einander abweichen, eine Tatsache, die durch vergleichende Bestimmungen vom Verf. bestätigt wurde. Der Ansicht Barthels, daß die Ursache der unvollkommenen Entrahmung einer vorher kräftig bearbeiteten Milch auf eine Zerkleinerung der Fetttröpfchen beruhe, glaubte J. Siedel[1]) nicht beipflichten zu können. Auch fand Siedel[2]), daß der Fettgehalt der aus bearbeiteter Vollmilch stammenden Magermilch bei der Untersuchung nach Adams und nach Gottlieb keine Differenzen gab. Einen weiteren Beweis seiner Behauptung, daß die unvollkommene Entrahmung vorher kräftig mechanisch bearbeiteter Milch auf eine Zerkleinerung der Fetttröpfchen beruhe, gab Barthel[3]). Das vollere Aussehen der aus bearbeiteter Vollmilch stammenden Magermilch beruht nach seiner Ansicht eben auf dem Vorhandensein von fein zerteilten Fettkügelchen. Setzt man beiden Sorten Magermilch eine gleiche Menge Essigsäure zu und zwar gerade soviel, daß sämtlicher Käsestoff gelöst wird, so bleibt die Magermilch aus der bearbeiteten Vollmilch fast undurchsichtig, dagegen die aus nicht bearbeiteter Vollmilch fast klar, ein Umstand, der ebenfalls auf das Vorhandensein von fein verteilten Fettkügelchen in ersterer schließen läßt. Bei seinen Untersuchungen fand Verf.[4]) nochmals, daß bei der Fettbestimmung nach dem Gottliebschen und nach dem Adamschen Verfahren bei ersterer Milch Differenzen gefunden werden, die im Mittel 0,033 % betragen.

Über auffälliges Verhalten von Milch, welche im Sommer 1902 auf der Weide gewonnen ist; von H. Weigmann[5]).

Zur Konservierung von Milchproben empfiehlt Lindet[6]) besonders Formalin und Kaliumbichromat. Von ersterem verwendet man 60 Tropfen auf 1 l, von letzterem auf die gleiche Menge 0,5 g. Bisweilen sind aber von den Milchproduzenten diese Mittel zur Konservierung der Milch verwendet worden. Die Milchproben sind deshalb zunächst auf Gegenwart dieser Substanzen zu prüfen. Auf Formalin prüft man, indem man auf die Oberfläche der verdächtigen Milch etwas Diaminophenol streut, wobei innerhalb weniger Minuten eine Gelbfärbung auftritt, wenn Formalin anwesend ist, während unverfälschte Milch einen lachsfarbigen Ton gibt. Auf Kaliumbichromat prüft man mit Silbernitratlösung, welche sofort Rotfärbung durch Bildung von Silberchromat gibt. Ist die Anwesenheit des einen der vorgeschlagenen Mittel durch die Proben konstatiert, so verwendet man zur Konservierung das andere.

Zur Konservierung vor Milch für analytische Zwecke empfiehlt auch Beger[7]) Formaldehyd anzuwenden, da dieses die Resultate

1) Milch-Ztg. 1903, 433. 2) Ebenda 545. 3) Ebenda 481. 4) Ebenda 577. 5) Ebenda 32. 33; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 395. 6) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 542. 7) Chem.-Ztg. 1903, 704.

der Analyse nicht beeinflußt, während die anderen Methoden mit Kaliumdichromat und Kupfersulfat große Nachteile besitzen.

Zur Milchkonservierung empfiehlt Marpmann[1]) das Hexamethylentetramin. Zu einem Liter aufgekochter Milch wird eine Messerspitze des Salzes zugesetzt, wodurch die Milch noch 24 Stunden frisch bleibt. M. Kämnitz[2]) stellte gleichfalls mit Hexamethylentetramin Konservierungsversuche an, kam aber zu dem Resultate, daß dasselbe wohl eine gewisse konservierende Wirkung auf die Milch auszuüben vermag, dieselbe ist aber viel zu gering, um das Mittel in der Praxis anwenden zu können. Man müßte der Milch so große Mengen davon zusetzen, daß einesteils die Kosten viel zu hoch würden, anderenteils auch Bedenken vom hygienischen Standpunkte erhoben werden müßten.

Die Untersuchung von Milchproben, die mit Konservierungsmitteln versetzt waren, nach dem Verfahren von Gerber ergab, wie Paul Vieth[3]) berichtete, folgendes: In zu stark mit Formalin versetzten Proben ist das Kaseïn sehr schwer in Schwefelsäure löslich. Die Schwierigkeit kann dadurch gehoben werden, daß man der Milch auf 100 ccm 2 ccm einer 40 %igen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und 1 ccm starke Ammoniakflüssigkeit zusetzt und die Butyrometer unmittelbar nach dem Einfüllen der Flüssigkeiten gründlich durchschüttelt. Zum Konservieren sollte nicht mehr als ein Tropfen käufliches Formalin auf 100 ccm Milch verwendet werden. Der Zusatz von Soda und doppeltkohlensaurem Natron macht sich unter Umständen sehr unangenehm bemerkbar dadurch, daß die beim Mischen mit Schwefelsäure freiwerdende Kohlensäure im Butyrometer einen Druck verursacht, durch welchen der Gummistöpsel herausgetrieben, wohl auch das Butyrometer zersprengt werden kann. Auch Kaliumbichromat wirkt, in größeren Mengen zugesetzt, insofern störend auf die Fettbestimmung ein, als die letztere zu hoch ausfällt. Ferner werden aber auch durch einen unnötig großen Zusatz von Kaliumbichromat die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, der Trockensubstanz und der Asche falsch, und zwar fallen sie zu hoch aus. Die Erhöhung des spezifischen Gewichts beträgt rund 0,007 für je 1 % zugesetztes Kaliumbichromat, die der Trockensubstanz und der Asche ist nicht der zugesetzten Menge genau entsprechend. — Kaliumbichromat sollte zur Konservierung von Milchproben in 5 %iger Lösung und in einer Menge von nicht mehr als 0,5 ccm zu je 100 ccm Milch verwendet werden.

Die Untersuchung übermäßig stark präservierter Milchproben; von M. Siegfeld[4]). Verf. stellte Untersuchungen darüber an, ob die Fettbestimmung nach Gerber auch in stark mit Formaldehyd präservierten Proben leicht und genau möglich ist und in welcher Weise die Untersuchungsergebnisse durch beträchtliche Mengen von Kaliumbichromat beeinflußt werden. Verf. kam zu dem Resultate,

1) Milch-Ztg. 1903, 472. 2) Ebenda 580. 3) Ebenda 390.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 397.

daß in mit Formalin stark präservierter Milch die Fettbestimmung nach Gerber ausführbar ist, wenn man zu 100 ccm Milch 2 ccm Hydroxylaminchlorhydratlösung (1:2) und 0,8 ccm Ammoniak (spez. Gew. = 0,912) hinzufügt und die Proben unmittelbar nach dem Einfüllen durchschüttelt. Selbstverständlich muß eine dem Zusatz der Flüssigkeit entsprechende Korrektur angebracht werden. Genügt der Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat nicht, so verdoppelt man denselben. Die Fettbestimmung nach Gerber wird durch einen Zusatz von Kaliumbichromat zur Milch erheblich beeinflußt, es fallen die Ergebnisse zu hoch aus. Wenn Milchproben außerordentlich große Mengen Kaliumbichromat enthalten, so sind alle Bestimmungen mehr oder weniger unsicher. Auf folgende Weise kommt man zu einigermaßen brauchbaren Ergebnissen: Man bestimmt zunächst das spezifische Gewicht, dann das Kaliumbichromat durch Veraschen der Milch, Schmelzen der Asche mit Soda und Titration der Chromsäure auf oxydimetrischem oder jodometrischem Wege, und korrigiert das spezifische Gewicht durch Subtraktion von 0,0070 für je 1 g Kaliumbichromat auf 100 ccm Milch. Dann bestimmt man das Fett nach Gerber, oder wenn die Menge des Kaliumbichromats 0,5 % übersteigt, gewichtsanalytisch und berechnet nach der Fleischmannschen oder Hehnerschen Formel die Trockensubstanz und die übrigen erforderlichen Werte.

Die chemischen Untersuchungen der Milch und ihre physikalischen Konstanten; von G. Quesneville[1]).

Die chemische Zusammensetzung der Kuhmilch; von H. C. Shermann[2]). Verf. bespricht die Resultate von Analysen der Milch einer Herde Kühe (ca. 450—500 Jerseykühe in Westchester County, N. Y.), welche während zweier Jahre regelmäßig ausgeführt wurden. Es wurde gezeigt, daß der Prozentgehalt an Proteïn und Fettsubstanzen höher im Herbst und Winter als in den andern Jahreszeiten ist, während der Prozentgehalt an Milchzucker konstant bleibt. Milch, reich an Fettsubstanzen, ist auch reich an Proteïnstoffen.

Über Milchanalyse; von A. Lam[3]). Verf. empfiehlt zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch das Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen. Wendet man 1 g Milch an, so erhält man nach 24 Stunden Gewichtskonstanz, bei Anwendung von 2 g bezw. 5 g Milch ist das Trocknen erst nach 3—7 Tagen beendet. Nach dem Gefrierpunktverfahren erhält man bessere Ergebnisse zur Beurteilung von Verfälschungen der Milch mit Wasser, wenn man vorher das Fett durch Zentrifugieren abscheidet. Als Mittel von 150 reinen Milchproben stellte Verf. den Gefrierpunkt von (frischer) zentrifugierter Milch bei — 0,56° fest. Bei Milch von drei verschiedenen Ställen wurde das Jahresmittel von je 50 Proben gleich gefunden; es ist demnach der Gefrier-

---

1) Monit. scientif. 1902, 16, 561; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 103. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 132; d. Biochem. Centralbl. 1903. 3) Chem.-Ztg. 1903, 280.

punkt der Milch von der Fütterungsweise, die in diesen Fällen sehr verschieden war, unabhängig.

Verfahren zur schnellen Bestimmung des Fettes in Milch; von E. Fouard[1]). 10 g Ätzkali werden in 50 ccm 95 %igem Alkohol gelöst, 15 ccm Amylalkohol hinzugegeben und mit 10 %igem Ammoniak auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Fettbestimmung wird ein für dieses Verfahren bestimmter Prüfer verwendet (Hersteller ist J. Ruelle, Paris, Rue de Pontoise 8). Der Inhalt des Prüfers beträgt ca. 30 ccm. Zur Fettbestimmung werden 20 ccm Milch mit 10 ccm obiger Alkalilauge im Prüfer durch kräftiges Schütteln und unter zeitweiser Erwärmung im lauwarmen Wasserbade gemischt. Die Lösung färbt sich nach und nach gelb, rotbraun bis kirschrot. Hierauf läßt man den Prüfer einige Minuten senkrecht im Wasserbade stehen, drängt das oben aufschwimmende Fett durch Zugabe von Wasser in die geteilte Röhre. Unter der Wasserleitung kühlt man die Flüssigkeit ab, bis die Fettsäule einen opalisierenden Anschein bekommt. Darauf kann ohne Rücksicht auf den sich unter der Fettsäule ansammelnden Amylalkohol abgelesen werden. Die Prüferteilung gibt den Fettgehalt der Milch in Prozenten an.

Paul Vieth[2]) hat über *die möglichen Fehlerquellen der gewichtsanalytischen Bestimmung des Milchfettes* folgende Beobachtungen gemacht: Wenn zur Fettextraktion wassergesättigter Äther verwendet wird, so wird die Ätherextraktmenge in der Regel etwas zu hoch gefunden. Der Fehler ist aber so gering, daß er in den meisten Fällen unbeachtet bleiben kann. Der Zusatz von 0,1 % Essigsäureanhydrid hat keinen Einfluß auf das Ergebnis der Fettbestimmung. Aus sogenanntem fettfreien Fließpapier, wie es von der Firma Schleicher & Schüll in Düren hergestellt wird, um bei der Milchfettbestimmung nach Adams Verwendung zu finden, konnten stets ätherlösliche Stoffe extrahiert werden und zwar für je 1 Streifen Papier Mengen von 0,0060—0,0100. Auch Korke, wie sie zur Verbindung der verschiedenen bei der Fettbestimmung benutzten Apparate benutzt werden, enthalten ätherlösliche Stoffe. Es gaben, im Soxhletschen Extraktionsapparate 6 Stunden mit Äther behandelt, beste Medizinkorke 0,58 %, Korkpulver, hergestellt aus einem guten Korke, 3,53 % und Korkpulver eines großporigen Korkes 5,08 % Ätherextrakt. Daß das Gewicht der Glaskölbchen, in welchen das extrahierte Fett gewogen wird, sich wesentlich verändern kann, ist früher schon nachgewiesen worden. Neue bezügliche Beobachtungen ergaben bei 3 Kölbchen die folgenden Gewichte:

	1	2	3
nach längerem Stehen an der Luft	43,6400	40,9310	39,5030
nach einstündigem Erhitzen auf 110° im Trockenschrank und Erkalten im Exsiccator . . .	43,6355	40,9255	39,5000
nach Abwischen mit trockenem Tuche . . .	43,6290	40,9195	39,4935

Kölbchen, enthaltend extrahiertes und getrocknetes Butterfett,

1) Ann. chim. analyt. 1903, 208; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 107. 2) Milch-Ztg. 1903, 390.

wurden im Luftbade bei von 105—115° wechselnden Wärmegraden erhitzt und nach $^1/_2$, $1^1/_2$ und $2^1/_2$ Stunden wieder gewogen. In den ermittelten Gewichten ergaben sich nur sehr geringe Schwankungen, welche nicht auf eine Veränderung des Butterfettes, sondern auf unvermeidliche Einflüsse beim Wiegen zurückzuführen sein dürften.

Über die Milchfettbestimmungen nach Adams, Gottlieb und Gerber veröffentlichte Siegfeld[1]) eine längere Studie. In der langen Reihe von ausgeführten Bestimmungen findet sich eine große Anzahl mit recht gut übereinstimmenden Ergebnissen, während gar nicht selten auch sehr erhebliche Differenzen vorkommen, und zwar nicht nur zwischen den nach Gerber und Adams ermittelten Werten, sondern auch zwischen gewichtsanalytischen Doppelbestimmungen. Daher wurde ein genaueres Studium der möglichen Fehlerquellen vorgenommen, von denen für die gewichtsanalytische Bestimmung nach Adams in Betracht kommen: 1. Wägefehler, die unter Umständen sehr beträchtlich sein können, weil durch die Kondensation von Luft und Feuchtigkeit auf der Kolbenoberfläche das Gewicht um mehrere Milligramme geändert werden kann. Zur Vermeidung des Fehlers empfiehlt Verf., die Kölbchen einige Zeit an der Luft stehen zu lassen und unmittelbar vor der Wägung mit einem reinen, trockenen, nicht fasernden Tuche scharf abzuwischen und möglichst rasch zu wägen. Ist die Wägung nach etwa 2 Minuten nicht beendet, so muß das Abwischen wiederholt werden. Hohe Werte werden häufig bei feuchtem Wetter gefunden, woran auch das Aufbewahren im Exsikkator nichts änderte. 2. Gehalt der Papierstreifen und Korkstopfen an ätherlöslichen Stoffen. Verf. macht darauf aufmerksam, daß in letzter Zeit die Papierstreifen von Schleicher und Schüll nicht mehr genügend frei von solchen Stoffen sind, also einer Vorbereitung bedürfen. Neue Korkstopfen müssen stets erst mit Äther extrahiert werden, wobei der Kreislauf nicht zu sehr beschleunigt werden darf. 3. Veränderungen des Äthers während der Extraktion durch Wasseraufnahme und Oxydation zu Essigsäureanhydrid sind als nennenswerte Fehlerquelle nicht zu bezeichnen, ebensowenig 4. beim Trocknen eintretende Veränderungen des Fettes. Das Gottliebsche Verfahren (Von der zu prüfenden Milch werden 10 ccm abgemessen, in eine für dieses Verfahren vorgeschriebene Glasröhre gebracht und der Reihe nach mit 2 ccm 10 %igem Ammoniak, 10 ccm absolutem Alkohol, 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther versetzt. Nach jedem dieser Zusätze wird die Mischung kräftig geschüttelt. Der Zusatz des Petroläthers erfolgt jedoch erst nach vollständiger Trennung der Äther-Milch-Schicht. Die Mischung bleibt alsdann etwa 2 Stunden stehen. Das Volumen der Ätherschicht wird alsdann abgelesen und ein aliquoter Teil in einem Becherglase verdunsten gelassen, das zurückbleibende Fett wird bei 100 Grad getrocknet und alsdann gewogen) gibt recht zufriedenstellende Werte und erfordert weniger Zeit und

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 259.

Arbeit als das Adamsche. Als Fehlerquellen kommen in Frage: 1. Wägefehler, die nur in halber Größe auf das Ergebnis wirken, da die doppelte Substanzmenge angewendet wird. 2. Gelöstes Nichtfett. 3. Zurückbleibendes nicht gelöstes Fett. 4. An den Wandungen des Zylinders zurückbleibendes Fett. Nach den Untersuchungen Kühns handelt es sich hierbei um verschwindend kleine Beträge, die sich zum größten Teile ausgleichen. 5. Gehalt des Petroläthers an nichtflüchtigen Stoffen, was leicht zu vermeiden ist durch Bezug genügend reiner Ware. Verf. empfiehlt außerdem, nicht solchen bis 80° C. siedenden, sondern eine bis zu 50° C. vollkommen flüchtige Sorte zu nehmen, da sich sonst die letzten Spuren aus dem Fette schlecht entfernen lassen. 6. Überreißen geringer Mengen von wässeriger Flüssigkeit beim Abziehen der Fettlösung. Das Gottliebsche Verfahren liefert bei Doppelbestimmungen sehr gut übereinstimmende Resultate. Das Gerbersche Verfahren gibt sehr genaue Werte, die bei Doppelbestimmungen fast nie mehr als 0,05 % differieren; dabei ist sie, ohne umfangreiche Apparatur zu beanspruchen, außerordentlich rasch auszuführen. Sie ist an Zuverlässigkeit jeder anderen gleichwertig. Von Fehlerquellen sind zu beachten: 1. Eine Einwirkung der Schwefelsäure auf den Amylalkohol, wobei in Schwefelsäure unlösliche Substanzen entstehen. Sie wird sicher vermieden, wenn man die Substanzen in der Reihenfolge: Schwefelsäure, Milch, Amylalkohol in die Butyrometer einfüllt. 2. Die Bildung von Pfropfen zwischen Säure und Fettschicht, wodurch das Ablesen ungenau wird, rührt von zu hoher Konzentration her. 3. Mangelhaftes Ausschleudern der Proben tritt infolge zu starker Abkühlung der Butyrometer auf, kann also auch leicht durch Anwendung von Heizvorrichtungen vermieden werden. Die in neuester Zeit von Gerber eingeführten Butyrometer mit Präzisionsskala sind nicht zu empfehlen, weil die Ablesung auch mit dem alten genau genug ist und die Schnelligkeit der Methode verringert wird, worauf ja der Wert des Verfahrens beruht.

Vergleichende Fettbestimmung in Milch und Rahm nach verschiedenen Verfahren; von J. Zink[1]). Die Untersuchungen des Verfs. ergaben, daß nach dem Verfahren von Gottlieb (s. oben) bei schneller und einfacher Ausführung große Genauigkeit zu erzielen ist.

Einer vergleichenden Prüfung unterzog J. van Haarst[2]) die *Methoden der Fettbestimmung* in der Milch von Gerber, Thörner und Babcock-Lister.

Über den Gebrauch des Amylalkohols bei der quantitativen Fettbestimmung in der Milch nach Gerber. J. v. Haarst[3]) fand beim Gebrauch eines Amylalkohols nur 0,6—0,95 % höhere Fettwerte als bei dem Gebrauche eines anderen Amylalkohols oder nach dem Thörnerschen Verfahren. Auch M. Siegfeld[4]) prüfte verschiedene im Handel vorkommende Amylalkohole und Rohfusel-

1) 4. Ber. d. Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 27. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 773. 3) Ebenda 451. 4) Ebenda 1217.

öle und fand, daß die Amylalkohole brauchbar, hingegen die Rohfuselöle unbrauchbar für die Fettbestimmung nach Gerber sind. Die Beobachtung von J. v. Haarst führt Siegfeld auf eine zufällige Verunreinigung des betr. Amylalkohols zurück. Siedel und Hesse, sowie Siegfeld haben schon früher festgestellt, daß bei der Fettbestimmung in Milch nach Gerber nach dem zweiten Zentrifugieren eine Vermehrung der Fettschicht stattgefunden hat, wenn die Röhren vorher in ein Wasserbad von 70° C. gelegt wurden, bei einem dritten Zentrifugieren wiederum mehr als nach dem zweiten. Diesen Umstand führen Verff. darauf zurück, daß auch bei 60—70° schon Zersetzungsprodukte des Amylalkohols entstehen, die der sauren Flüssigkeit durch das Fett entzogen werden. Siegfeld ist der Ansicht, daß es gleichgiltig ist, ob der Amylalkohol farblos oder nicht ist, und empfiehlt Vergleichsbestimmungen unter Zuhilfenahme eines bewährten Präparates.

Zur Ausführung der Fettbestimmung in der Milch nach der Methode von Gerber wurden von N. Gerber[1]) heizbare Zentrifugen empfohlen, bei deren Anwendung ein schnelleres und sicheres Arbeiten möglich ist. Dieselben werden von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, geliefert.

Neuer Trocken-Wärme-Apparat (D. R. G. M.) für Massenfettbestimmungen nach dem Gerberschen Verfahren; von A. W. Kaniss[2]). Der Wärmeapparat bezweckt die Erwärmung der Butyrometer in trockner Luft an Stelle der bisher üblichen Wasserbäder.

Eine Methode zur gewichtsanalytischen Fettbestimmung in flüssigen und festen Milchprodukten mittels der Zentrifuge; von Richter[3]).

Über die Bestimmung des Fettes in kondensierter Milch; von E. Rieter[4]). Verf. hält die in der eingedickten oder kondensierten Milch vorhandene Fettmenge für einen sicheren Maßstab für eine stattgehabte Verfälschung. Er prüfte die für Fettbestimmungen in Milch gebräuchlichen Methoden mit verdünnter kondensierter, sowie gezuckerter Milch nach. Das Verfahren von Gerber gab bei richtiger Verdünnung brauchbare Resultate, während die Methode von Schmid-Bondzynski nicht anwendbar ist, da nach derselben um 0,6—1,6 % zu hohe Resultate gefunden werden. Die Extraktionsmethode unter Anwendung von Adamschem Papier oder Gips als Aufsaugungsmaterial gibt richtige Resultate, es muß jedoch vollständig wasserfreier Äther angewendet werden. Zur Entwässerung des Äthers genügt ein längeres Stehen über Chlorcalcium oder metallischem Natrium. Vollständig richtige und exakte Resultate wurden ebenfalls nach folgender Methode gefunden: Es werden ca. 5 g kondensierte Milch in einem Becherglase abgewogen, dazu 100 ccm destilliertes Wasser und ca. 5 g Gips gegeben und nach vollständiger Lösung der Milch diese unter Umrühren mit

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 402 Abbild. 2) Milch-Ztg. 1903, 32, 101.
3) Ztschr. f. angew. Mikroskopie 1903, 113.
4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 39 u. 53.

5 ccm Fehlingscher Kupfersulfatlösung und 5 ccm einer 10,2 ‰ Natronlauge versetzt. Hierauf wird durch ein nicht zu kleines Faltenfilter filtriert. Die an den Wandungen des Becherglases haftenden Teile des Niederschlages werden mittels eines an einem Glasstabe befestigten Stückes Kautschukschlauch unter Anwendung von destilliertem, kaltem Wasser nachgespült, wobei darauf zu achten ist, daß der Gesamtniederschlag ja nicht etwa auf den Grund des Filters zusammengespült wird; er soll im Gegenteil möglichst auf der ganzen Fläche des Filters verteilt sein. Das Filter wird gut abtropfen gelassen und dann samt dem Trichter während ca. 2 Stunden in den Wasserdampftrockenschrank gebracht. Nachher kann dasselbe leicht herausgehoben und so zusammengefaltet werden, daß man es in eine aus Adamschem Papier verfertigte Patrone stecken kann. In dieser wird der Inhalt nochmals 2 Stunden bei 103—105° C. ausgetrocknet und nun erst mit Äther in gewohnter Weise extrahiert.

Über zwei neue Verwendungszwecke des Zeiß-Wollnyschen Refraktometers zur Milchfettbestimmung berichtete Lam [1]. Verf. benutzt es zur Bestimmung des Brechungsindex vom Milchserum, um daraus auf eine etwaige Wässerung der Milch schließen zu können. Es werden nur wenige Tropfen Serum gebraucht, die man leicht durch natürliche Säuerung im geschlossenen Kölbchen bei 37° C. oder durch Filtration durch eine Filterkerze erhält. Er empfiehlt diese Methode namentlich zur Untersuchung von Buttermilch. Für das Serum reiner Milch im ursprünglichen, abgerahmten und gebutterten Zustande wurden gleiche Refraktometerwerte erhalten und zwar schwankten diese zwischen 9,5—10,5. Ferner benutzte Verf. die Refraktometeranzeige zur Identifizierung bekannter Mineralwässer und zur Unterscheidung von Surrogaten, die oft ganz verschiedene Refraktometerwerte geben.

Einen neuen Apparat zur Fettbestimmung in der Magermilch, welcher auf der verschiedenen Transparenz der Milch bei verschiedenem Fettgehalt beruht, hat A. Bernstein [2]) konstruiert. Das Kaseïn, welches hierbei eine wesentliche Rolle spielt, wird vorher durch Zusatz eines gemessenen Volumens Essigsäure in Lösung gebracht. Der Apparat selbst besteht aus zwei Glaszylindern, in die blaue Glasstäbe eingesetzt sind. In dem einen Zylinder befindet sich als Kontrollflüssigkeit eine Lösung, deren Transparenz einem Fettgehalt der Magermilch von 0,2 % entspricht. In den anderen Zylinder kommt die Milch und die Essigsäure. Nach dem Einsetzen des blauen Stabes wird die Durchsichtigkeit geprüft. Ist die Säure-Milchmischung undurchsichtiger als die Kontrollflüssigkeit, so enthält die Magermilch mehr als 0,2 % Fett. Höft [3]) unterzog diesen Apparat einer Nachprüfung und fand, daß derselbe brauchbare Resultate liefert. Der patentierte Apparat wird von der Firma Göran Lautesson, Berlin, Jägerstr. 63, geliefert.

1) Chem.-Ztg. 1903, 280.
2) Milch-Ztg. 1903, 37. 3) Ebenda 434.

Zur Erkennung von Kuhmilch-Mischungen mit Kälberrahm (Kalfroom) mittels der Baudouinschen Reaktion; von Fr. Lauterwald[1]).

Neues Verfahren zum Nachweis von Ziegenmilch in Kuhmilch; von R. Steinegger[2]). Auf der Tatsache, daß durch Einwirkung von konz. Ammoniak auf Kuhmilch das Kaseïn derselben in Lösung geht, während das Kaseïn der Ziegenmilch bei gleicher Behandlung teilweise zu einer gequollenen Masse gesteht, begründete Verf. folgendes Verfahren zum Nachweis von Ziegenmilch in der Kuhmilch: Man bringt in 2 Reagensgläser von gleicher Form und gleicher Größe, in das eine 20 ccm Kuhmilch, in das andere 20 ccm der zu untersuchenden Milch, versetzt mit 2 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit und bringt beide Gläser in ein Wasserbad von 50° C. Sind nach einer halben Stunde in beiden Gläsern Fettschicht und Serum gleich beschaffen und sind sie scharf von einander abgegrenzt, so ist das Vorhandensein von Ziegenmilch unwahrscheinlich. Ist dagegen bei der zu untersuchenden Milch keine oder nur eine dünne und eine nicht scharf abgegrenzte Fettschicht vorhanden und ist das Serum mit einem Gerinnsel von Eiweiß mehr oder weniger durchsetzt, so kann man auf das Vorhandensein von Ziegenmilch schließen. Der prozentige Zusatz läßt sich annähernd nach der Beschaffenheit von Fettschicht, Gerinnsel und Serum aus einer beigegebenen Tabelle ermitteln. Kann man sich für die Untersuchung rechtzeitig Ziegenmilch beschaffen, so kann man aus beiden Milchsorten sich Mischungen bereiten, welche 5, 10, 20 % u. s. w. Ziegenmilch enthalten. Von den Mischungen setzt man alsdann Proben nach dem beschriebenen Verfahren an, gleichzeitig auch mit der zu untersuchenden Milch. Die zu untersuchende Milch besitzt den gleichen Gehalt an Ziegenmilch, wie diejenige Milch der Kontrollreihe, mit welcher sie übereinstimmt.

Zur Kenntnis der Arteigenheit der verschiedenen Eiweißkörper der Milch; von A. Schlossmann und E. Moro[3]).

Über den Zustand des Kaseïns in der Milch. Die geringfügige Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen der Eiweißkörper kann einmal durch ihr hohes Molekulargewicht bedingt sein, zum anderen dadurch, daß wenigstens einige nicht in wirklicher Lösung sondern im Zustande der Quellung vorhanden sind. Diese Frage versuchte Rosemann[4]) dadurch zu entscheiden, daß er in der Milch Kochsalz auflöste und die dadurch erzielte Gefrierpunkterniedrigung mit einem nach Angaben von Nernst und Abegg gebauten Apparate bestimmte. Während die Erniedrigung einer wässerigen Kochsalzlösung für 1 g in 100 ccm bei Stärken von 1—5 % zwischen 0,593 und 0,587° schwankte, wies die Auflösung in Kuhmilch Werte zwischen 0,634 und 0,633° auf. Aus diesen Werten läßt sich die Größe des Raumes in der Milch berechnen,

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1903, 544. 2) Molkerei-Ztg. Berlin 1903, 13, 398 u. 410; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 396. 3) Münch. med. Wochenschr. 1903, 50, 597; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 393. 4) Münch. med. Wochenschr. 1903, 183.

in den das Kochsalz wegen des vorhandenen Fettes und des gequollenen Kaseïns nicht einzudringen vermag. Dieser Raum beträgt 6,68 ccm, von denen das Fett 3,87 ccm einnehmen würde, so daß noch 2,81 ccm für 3 g Kaseïn übrig bleiben. Daraus geht hervor, daß das Kaseïn nicht gelöst, sondern in gequollenem Zustande vorhanden ist. Gleiche Ergebnisse wurden mit reinen Kaseïn-Kalklösungen und mit Frauenmilch erhalten.

Volumetrische Bestimmung des reinen Kaseïns und der übrigen Albuminoïde der Milch. Nach Denigès[1]) bringt man zu diesem Zwecke 25 ccm Milch und 1 ccm einer 30 %igen neutralen Kaliumoxalatlösung in einen 200 ccm Kolben und schüttelt um. Dann fügt man 20 ccm einer Lösung von 13,55 g Quecksilberchlorid und 36 g Jodkalium zu einem Liter Wasser und 2 ccm starker Essigsäure hinzu und füllt bis zur Marke auf. 100 ccm Filtrat bringt man in einem 300 ccm Erlenmeyerkolben mit 10 ccm einer 1/10 Normal-Cyankaliumlösung und 15 ccm Ammoniakflüssigkeit zusammen. Dann setzt man 1/10 Normalsilbernitratlösung bis zur schwachen, aber beständigen Trübung zu. Von der Anzahl a der verbrauchten ccm Silbernitratlösung zieht man die Zahl 48 ab und ersieht dann aus der nachstehenden Tabelle direkt die in einem Liter Milch enthaltenen Gramme von Albuminoïden.

Werte von a — 48	Albuminoïde im L	Werte von a — 48	Albuminoïde im L
—	—	—	—
0	0	24	22.25
1	1	25	23 50
2	1.75	26	24.75
3	2.50	27	26
4	3	28	27
5	3.75	29	28
6	4.50	30	29.25
7	5.50	31	30.75
8	6.50	32	32
9	7.15	33	33.50
10	8	34	35
11	9	35	37
12	10	36	39
13	11	37	40.50
14	12	38	42.75
15	13	39	45
16	14	40	47
17	15	41	49
18	16	42	51.50
19	17	43	54
20	18	44	57.20
21	19	45	60
22	20	46	62.50
23	21		

Um den Gehalt an Albuminoïden, die durch Essigsäure in der Kälte nicht fällbar sind, festzustellen, schüttelt man 50 ccm Milch mit 180 ccm Wasser in einen 250 ccm Kolben; dann fügt man

1) Rép. de Pharm. 1903, 63; d. Pharm. Centralh. 1903, 263.

0,2 ccm starke Essigsäure und Wasser bis zur Marke hinzu. Vom Filtrat nimmt man 125 ccm = 25 ccm Milch und bringt sie in einen 200 ccm Kolben, setzt 1 ccm obiger Kaliumoxalatlösung und 20 ccm Jodquecksilberjodkaliumlösung und 2 ccm starke Essigsäure hinzu und füllt auf 200 ccm auf. Dann titriert man wie oben angegeben. Der Wert b vermindert um 48 gibt vermittelst der Tabelle die Menge der nicht durch Essigsäure fällbaren Albuminoïde in g bezogen auf ein Liter Milch. Der erste Wert vermindert um den zweiten gibt die Menge wahren Kaseïns im Liter Milch an.

Bemerkungen zur Bestimmung des mittels Lab gefällten Kaseïns; von H. Droop-Richmond[1]). Mit Hilfe des von Lindet mitgeteilten Verfahrens und der von demselben angegebenen Formel läßt sich nur annähernd die Kaseïnmenge bestimmen, da von Lindet nicht berücksichtigt worden ist, daß bei der Labgerinnung etwa 10 % Mineralsubstanz mit ausgefällt werden. Verf. fand, daß einer Veränderung des spezifischen Gewichtes um 1 Dezimetergrad eine Ausscheidung von 3,58 g Quark entspricht. An Stelle der von Lindet mitgeteilten Formel zur Berechnung des spezifischen Gewichtes der fettfreien Magermilch gibt Verf. die folgende:

$$Ds = \frac{(100 - f)Dm}{100 - \frac{fDm}{0,93}},$$

worin Ds das spez. Gewicht der fettfreien Magermilch, Dm das spez. Gewicht der Vollmilch und f den Fettprozentgehalt der Molken bedeutet. Annähernd richtige Werte gibt auch die vereinfachte Formel $Ds = \frac{1000\ Dm + f}{1000}$. Zur schnellen und annähernden Berechnung des Quarkgehaltes läßt sich die Formel benutzen $c = (Gm + fm - (Gw + fw)) . 0,35$, worin c den Quarkgehalt, Gm und Gw die Laktodensimetergrade der Milch bezw. der Molken und fm und fw den Fettprozentgehalt der Milch bezw. der Molken bedeutet.

Über die Schwankungen der Eiweißstoffe der Kuhmilch im Verlaufe einer Laktation; von Trunz[2]). Auf Grund eingehender Untersuchungen an 2 Kühen stellt der Verf. fest, daß die gesamte stickstoffhaltige Substanz der Kuhmilch in den ersten 7 resp. 9 Monaten der Laktation mit 3 resp. 3,5 % annähernd gleichmäßig bleibt und erst in den beiden letzten Monaten bis auf 5,4 resp. 6,3 % steigt. Das Verhältnis von Albumin zum Kaseïn blieb während der ganzen Laktation das Gleiche von 1 : 3 resp. 1 : 5,2. Die Verschiedenheit dieses Verhältnisses ist nicht in der Rasse zu suchen etwa in dem Niederungsvieh gegenüber dem Höhenvieh, sondern vielmehr in den einseitig auf Milchleistung gezüchteten Formen gegenüber der Arbeits- und Mastform.

Über den Einfluß des Zuckers auf die in der Milch und dem Käse vor sich gehenden Gärungen haben Babcock uud Russell[3])

1) Analyst 1903, 28, 138; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 381. 2) Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 39, 390. 3) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 346.

Versuche angestellt, indem sie Milch durch Dialyse vom Zucker befreiten. Dann trat an Stelle der normalen sauren Gärung Fäulnis ein unter starker Vermehrung der verflüssigenden Bakterien. Zusatz von Rohr- oder Traubenzucker führte wieder die ursprünglichen Verhältnisse herbei. Beim zuckerfreien Quark tritt die Vermehrung der löslichen Stickstoffverbindungen langsamer ein, wird aber schließlich intensiver, während die Strukturveränderung und der Geschmack der Reifung sich nicht bilden. Ein so gewonnener Käse zeigt einen widerlichen, faulen Geschmack. Auch hier kann durch Zusatz von Zucker wieder normale Reifung erhalten werden, wenn auch solcher Käse dem normalen nie ganz gleichwertig wird, weil bei dem Auswaschen auch in der Milch enthaltene Enzyme, die bei der Käsereifung von Bedeutung sind, mit verloren gehen.

Die Enzyme der Milch. Nach Neumann-Wender[1]) ist das nach den bekannten Methoden gewonnene Enzym der Milch, die Galaktase, kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus mehreren vergesellschaftet vorkommenden Enzymen, die sich in verschiedener Weise äußern und bei verschiedener Temperatur ihre Wirksamkeit einbüßen. Diese Enzyme sind: 1. Das Milch-Trypsin oder Galaktase. Es besitzt proteolytische Eigenschaften, wirkt auf Kaseïn lösend und wird bei 76° unwirksam. 2. Die Milch-Katalase. Sie besitzt die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, verliert beim Erhitzen auf 90° ihre Wirksamkeit. 3. Die Milch-Peroxydase, eine Anaeroxydase, die Sauerstoff aus Peroxyden abzuspalten und auf andere Körper zu übertragen vermag. Sie wirkt oxydierend und gibt mit Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd eine Blaufärbung. Sie wird erst bei 83° unwirksam.

Schwankungen der Phosphorsäure je nach dem Alter der Milch; von F. Bordas und Sig. de Raczkowski[2]). Aus den von den Verff. in zwei Tabellen zusammengestellten Untersuchungsresultaten geht hervor, daß die Ausscheidung der Gesamtphosphorsäure durch die Milch von der Trächtigkeitsperiode an fortgesetzt abnimmt. Das Gleiche trifft auch für das Lecithin zu und zwar wird im ersten auf die Trächtigkeit folgenden Monat die größte Lecithinmenge produziert.

Über die Abnahme des Lecithins in erhitzter Milch berichten Bordas und Raczkowski[3]). In Milch, die über offenem Feuer 30 Minuten auf 95° C. erhitzt worden war, betrug die Abnahme 28 %; bei der Erhitzung auf gleiche Temperatur und während derselben Dauer auf dem Wasserbade betrug die Abnahme nur 12 %. Bei Temperaturen von 105—110° C. im Autoklaven traten Verluste bis zu 30 % ein. Zur Pasteurisierung wird demnach die Milch am besten auf dem Wasserbade erhitzt. Auf diese Zersetzung des Lecithins wollen die Verfasser die Verdauungsstörungen zurückführen, die bei Neugeborenen beobachtet werden, welche ausschließlich mit sterilisierter Milch ernährt werden.

1) Österr. Chem.-Ztg. 1903, 1. 2) Compt. rend. 135, 302.
3) Chem.-Ztg. 1903, 57.

Die qualitativen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds und deren Anwendbarkeit bei Gegenwart von Milch; von Arnold und Mentzel[1]). Verff. empfehlen eine Lösung von 1 g präzipitierter Vanadinsäure in 100 g verdünnter Schwefelsäure. Von dieser gelb gefärbten Lösung setzt man zu je 10 ccm der auf Wasserstoffsuperoyxd zu prüfenden Milch 3 Tropfen hinzu; das etwa 4—5 Gewichtsprozent enthaltende käufliche Wasserstoffsuperoxyd gibt mit jedem einfallenden Tropfen dieser Vanadinsäurelösung eine Rotfärbung, die aber im überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd verschwindet, jedoch auf Zusatz von etwa 1 ccm konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu 10 ccm Flüssigkeit wieder erscheint; bei geringem Wasserstoffsuperoxydgehalt genügen 10 Tropfen dieser Säuren. Die Färbung ist in diesem Falle beständig und die Reaktion gestattet noch den Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds in einer wässerigen 0,0006%igen Lösung und hat z. B. vor der Reaktion mit Titansäure den Vorzug, daß man rötliche Farbentöne, z. B. in der Milch, leichter erkennen kann als gelbe. Mit Chlor, Brom, Jod oder deren Ionen tritt keine Reaktion ein, ebenso wenig mit Ozon; mit salpetriger Säure bezw. Nitriten entsteht Gelbfärbung, aber keine Rötung. Die Reaktion bietet den großen Vorteil, daß sie gleichmäsig in roher und gekochter Milch angewendet werden kann, weil sie unabhängig von der Oxydase der Milch ist.

Die Bestimmung von Formaldehyd in Milch; von B. Smith[2]). Formaldehyd in der Milch ist teilweise an Eiweißkörper gebunden und kann nicht (sogar wenn $^4/_5$ abdestilliert wird) durch Destillation vollständig ins Destillat übergeführt werden. Die Menge der Schwefelsäure, welche vor der Destillation hinzugefügt wird, beeinflußt sehr die Quantität des anfänglich überdestillierenden Formaldehyds. Bei Hinzugabe von 1 ccm Schwefelsäure (1:3) zu je 100 ccm Milch werden beinahe $33^1/_3$ % des Formaldehyds in den ersten 20 ccm des Destillats sich befinden. Nur wenn die formaldehydhaltige Milch kühl (und nicht länger als 48 Stunden) aufbewahrt wird, werden genügend hohe Resultate erhalten. Das Aufschäumen der Milch bei der Destillation wird durch Benutzung eines Kjeldahlschen Kolbens und Rundbrenners verhütet.

Zum Nachweis von Benzoësäure und Salicylsäure in der Milch empfiehlt A. E. Leach[3]) folgendes Verfahren: 50 ccm Milch werden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure tüchtig geschüttelt und mit etwa 150 ccm Äther kalt extrahiert. Der eingeengte Ätherextrakt wird im Scheidetrichter mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit geschüttelt. Das gebildete Ammoniumbenzoat wird nach dem Eindampfen bis zum völligen Verjagen des freien Ammoniaks mit Eisenchlorid versetzt, wobei der charakteristische fleischfarbene Niederschlag die Anwesenheit von Benzoësäure anzeigt. Der Nachweis von Salicylsäure wird analog geführt.

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1903, 305. 2) Journ. Am. Chem. Soc. 1903, 1036; d. Biochem. Centralbl. 1903. 3) State Board of Health of Massachusetts 34. Jahresber. 1903, 474.

Die Bestimmung des Fettgehaltes in der Büffelmilch; von Rich. Windisch[1]). Verf. besimmte in frischer, 5 Stunden alter Büffelmilch den Fettgehalt nach verschiedenen Methoden. Unverdünnt ließ sich bei einer Reihe von Proben nicht nach dem Gerberschen Verfahren ausführen, da der Prozentgehalt über 9 betrug, bei der Verdünnung mit einem gleichen Volumen Wasser wurden gute Resultate erhalten.

Der Fettgehalt der Büffelmilch. Ujhelyi[2]) untersuchte monatlich einmal die Milch von 30 Büffelkühen, wobei im Sommer, behufs Konservierung der Probon, ein Zusatz von 2—3 Tropfen konzentrierte Kaliumdichromatlösung gemacht wurde. Um auch bei diesen Untersuchungen das Gerbersche Acidbutyrometer benützen zu können, verdünnte der Verf. die außerordentlich fettreiche Büffelmilch mit der gleichen Wassermenge. Der durchschnittliche Fettgehalt der Büffelmilch beträgt 7,6 %, wobei aber bei Einzeluntersuchungen Schwankungen zwischen 5 und 12 %, je nach dem Individuum vorkommen. Die völlige Abrahmung der Büffelmilch gelingt selbst durch Zentrifugen schwer, wahrscheinlich, weil die einzelnen Fettkügelchen weit kleiner als bei der Kuhmilch sind. Es bleiben 2,5 % Fett in der Magermilch, was die Verarbeitung der letzteren auf Käse besonders rechtfertigen würde.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaft der Eselinmilch; von Ellenberger und Kimmer[3]).

Beiträge zur Kenntnis der Frauenmilch; von Ad. Jolles[4]). Nach den Untersuchungen des Verf.s gibt Frauenmilch im Gegensatze zu Kuhmilch mit Guajaklösungen, sowie mit Diaminen plus Wasserstoffsuperoxyd keine sofort eintretende Farbenreaktion, enthält demzufolge keine Oxydasen, in der Regel auch keine Peroxydasen. Als charakteristisches Unterscheidungsmittel zwischen Frauenmilch und Kuhmilch gibt Jolles folgendes Verfahren an: Circa 5—10 ccm Milch werden in einem Reagensglase mit circa 1 ccm einer ca. 1 %igen wässerigen oder alkoholischen Lösung von Paraphenylendiamin versetzt, 1—2 Tropfen Wasserstoffperoxyd für medizinische Zwecke oder ca. 1/2 ccm einer ca. 1 %igen H_2O_2-Lösung hinzugefügt und umgeschüttelt. Eine im ersten Moment entstehende Blau- bezw. Rotfärbung zeigt Kuhmilch an. Erscheinen diese Färbungen nicht sofort, sondern tritt unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft allmählich eine Violett- bezw. Rosafärbung ein, dann weisen diese Reaktionen auf Frauenmilch hin. Unter sonst gleichen Bedingungen vermag Frauenmilch erheblich mehr neutrale Wasserstoffsuperoxyd-Lösung unter Freiwerden von Sauerstoff zu zersetzen, als Kuhmilch, was auf Anwesenheit größerer Mengen von Katalasen zurückzuführen ist. Die quantitative Bestimmung des zersetzten Wasserstoffsuperoxyds kann derart er-

1) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903, 633. 2) Milch-Ztg. 1903, 529; d. Pharm. Centralh. 1903, 664. 3) Arch. Anat. u. Physiol. (His-Engelmann) 1902, Suppl.-Band 313; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 397. 4) Vortrag, gehalten auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 385.

folgen, daß die Milchprobe eine bestimmte Zeit lang mit einem bestimmten Volum einer H_2O_2-Lösung von bestimmtem Titer stehen gelassen und sodann das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd auf Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure einwirken gelassen wird. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat bestimmt. Gleichzeitig muß in einer mit Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium versetzten Milchprobe die Menge des von den Fetten und Eiweißstoffen der Milch aufgenommenen und daher in Abzug zu bringenden Jodes bestimmt und durch einen weiteren ebenfalls gleichzeitig angestellten Versuch der Titer der H_2O_2-Lösung festgesetzt werden. Frauenmilch zersetzt im allgemeinen eine etwa 3—6mal größere Menge H_2O_2 als Kuhmilch, woraus jedoch auf keine Proportionalität zwischen der Menge der Katalasen und der zersetzten H_2O_2-Menge geschlossen werden darf. Die von Frauenmilch verschiedener Herkunft zersetzten H_2O_2-Mengen variieren innerhalb weiter Grenzen; von den untersuchten Proben zersetzten 100 ccm Frauenmilch 0,712—1,690 g H_2O_2. Auch zwischen der Milch der rechten Brust und der linken Brust kann ein erheblicher Unterschied in der Größe der Katalasen bestehen. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Fermente der Frauenmilch ist eine Reaktion, welche bei größeren H_2O_2-Mengen größere Werte annimmt. Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Wasser übt fast gar keinen Einfluß aus. Bei längerer Reaktionsdauer werden erheblich größere H_2O_2-Mengen zersetzt, jedoch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, die anfangs einen hohen Wert besitzt, rapid ab, was nicht auf das Sinken der Konzentration des H_2O_2 im Reaktionsgemisch, sondern auf Abnahme der Wirksamkeit der Katalasen zurückzuführen ist. Schon durch geringen Zusatz von Mineralsäuren, Quecksilber- und Fluorverbindungen werden die Katalasen wesentlich geschwächt; organische Säuren sind von erheblich geringerem Einflusse, Neutralsalze, Basen innerhalb gewisser Grenzen und Alkohol fast ohne Einfluß. In wie weit die praktisch vorkommenden Beimengungen von Arzneistoffen in der Frauenmilch von Einfluß sind, kann selbstverständlich nur an Kliniken studiert werden. Jedenfalls wäre die Entscheidung dieser Frage auch von praktischer Bedeutung, da es nicht ausgeschlossen ist, daß beispielsweise die Quecksilberbehandlung stillender Frauen eine Schädigung der Katalasen bedingen kann. Ebenso wären gewisse Ernährungsfragen unter dem gekennzeichneten Gesichtspunkte experimentell zu prüfen (saure und gewürzte Speisen etc.). Die Katalasen der Frauenmilch besitzen eine kaseïnlösende Wirkung, welche bei 75° C. verloren geht, bei derselben Temperatur, bei welcher auch die Katalasen der Kuhmilch zu Grunde gehen. Es wäre denkbar, daß die Katalasen der Frauenmilch gewissermaßen nur einen Indikator für die spezifische Tätigkeit der Milchdrüsen der Frau darstellen, die die bekannten qualitativen und quantitativen Unterschiede der Eiweißkörper von Frauen- und Kuhmilch bedingen. Die Tatsache, daß in einigen Frauenmilchproben, welche von kranken Individuen herrührten, die Katalasen

gegenüber der Norm erheblich vermindert waren, während der chemische Befund der Milch keine wesentlichen Differenzen aufwies, läßt die Annahme zu, daß die quantitative Bestimmung der zersetzten H_2O_2-Mengen in manchen Fällen einen beachtenswerten Beitrag zur Beurteilung der Qualität der Frauenmilch leisten dürfte, und es wäre daher wünschenswert, wenn auch diese Frage an Kliniken, welche über ein geeignetes Material verfügen, zum Gegenstande eines eingehenden Studiums gemacht werden würde.

Über Milchuntersuchungen an beiden Brüsten; von J. Zappert und A. Jolles[1]). Verff. kamen auf Grund einer Reihe von Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß in der Beschaffenheit der beiderseitigen Milchproben recht erhebliche Unterschiede vorkommen. Auffallenderweise war fast immer die Milch der linken Brust nährstoffreicher als jene der rechten.

Die Zusammensetzung der Prof. Backhausschen Kindermilch; von Fernau[2]). Verf. untersuchte die Backhaussche Milch periodisch und dehnte die Untersuchung auch auf die Bestimmung der einzelnen Eiweißkörper nach dem Simonschen Verfahren aus. Die drei Sorten Kindermilch mit verschiedenem Eiweiß- und Fettgehalt, dem Alter des Säuglings entsprechend, ergaben bei der Untersuchung der zu verschiedener Zeit hergestellten Proben eine sehr große Gleichmäßigkeit.

Herstellung von Säuglingsmilch, als Ersatz von Muttermilch, durch Ausscheidung von Caseïn aus Milch mittels Kohlensäure; von S. Székely[3]). Es wird das Caseïn aus frischer Milch durch Vermischen derselben mit komprimierter Kohlensäure gefällt, wobei neben dem Caseïn noch suspendierter phosphorsaurer Kalk ausfällt. Das von diesem abfiltrierte Serum enthält alle gelösten Bestandteile der Milch, auch die gelösten Albumine und ist steril. Dieses Serum wird mit Rahm und Zucker gemischt, und die so hergestellte Säuglingsmilch eine Stunde bei 65° C. pasteurisiert. Man kann nach diesem Verfahren eine Milch herstellen, welche der chemischen Zusammensetzung nach der Frauenmilch sehr ähnlich ist, außerdem aber alle Eigenschaften der rohen, frischen Milch besitzt, da die Kohlensäure keine chemischen Veränderungen bewirkt, sondern bloß infolge ihrer Wasser entziehenden Eigenschaft das Caseïn fällt und hernach von der Milch als Gas spurlos entweicht. Diese Milch hat sich als Ersatz für Muttermilch sowohl bei den vielseitigen klinischen Versuchen als auch in der Praxis vorzüglich bewährt.

Herstellung kondensierter Milch mittels der Zentrifuge. Man bringt die Milch in dünner Schicht auf einen mit derartiger Schnelligkeit rotierenden Gefrierkörper, daß nur das aus dem Wasser der Milch gebildete Eis von dem Gefrierkörper zurückgehalten, das Kondensat hingegen durch die Zentrifugalkraft gegen ein den Ge-

---

1) Wiener med. Wochenschr. 1903, No. 41.
2) Ztschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1903, 515.
3) Arch. f. Kinderheilk. 1903, 79; d. biochem. Centralbl. 1903.

frierkörper umgebendes feststehendes Gefäß getrieben wird. Das Eis kann von dem Gefrierkörper ununterbrochen oder von Zeit zu Zeit abgeschmolzen oder abgeschabt werden. D. R.-P. 143090. Dr. A. Gürber, Würzburg [1]).

Verfahren zum Haltbarmachen von konzentrierter Milch. Zu der Milch oder deren Serum wird ein Milchzucker spaltendes Enzym gegeben, z. B. Emulsin oder ein mit diesem verwandter Stoff bezw. solche Stoffe, die Emulsin enthalten, wie z. B. Mandeln. Eine Modifikation dieses Verfahrens besteht darin, daß nur das Milchserum auf diese Weise behandelt wird, worauf es mit der Milch vor dem Eindampfen vermischt wird. Schwed. Pat. 15556. M. Ekenberg, Göteborg [2]).

Über Buttermilch; von O. Rommel [3]). Verf. definiert zuerst den Begriff Buttermilch und versucht zu erweisen, daß dieselbe eigentlich nichts anderes ist, als geronnene Magermilch, der durch mechanische Bearbeitung (Schütteln) der »sehmig«-schleimige Charakter der Buttermilch gegeben ist. Verf. empfiehlt danach künstliche Sauermilch (eigenes Verfahren) statt der unsicheren Buttermilch. Die günstige Wirkungsweise der Buttermilch erklärt Verf. durch ihre Fettarmut, die feine Verteilung des Kaseïns und ihren hohen Gehalt an Milchsäure.

Über das Verhalten einiger pathogener Bakterien in der Buttermilch; von Rubinstein [4]). Verf. hat in genauen Versuchsreihen die Einwirkung einiger praktisch wichtigen pathogenen Bakterien auf rohe bezw. sterilisierte Buttermilch festgestellt. Das Ergebnis war folgendes: 1. Typhus-, Diphtherie-, Tuberkel- und Pyocyaneusbazillen werden in roher Buttermilch in 24 Stunden vernichtet. 2. In sterilisierter Buttermilch halten sich Typhus-, Diphtherie- und Pyocyaneusbazillen 4—7 Tage lang am Leben. 3. Durch Kochen im Laufe von 3 Minuten oder durch ½stündiges Erhitzen bei 80° C. werden diese Keime wieder abgetötet. Nach Verf.s Auffassung ist die Ursache des Zugrundegehens des Pyocyaneus sowie anderer pathogener Keime in der rohen Buttermilch in dem Zusammenwirken der in derselben befindlichen Mikroorganismen und dem Säuregehalte zu suchen.

Buttermilchkonserve, ein neues Säuglingsnährpräparat; von Paul Selter [5]). Die Konserve, welche zur Ernährung von kranken und gesunden Kindern dienen soll, wird von den deutschen Nährmittelwerken Berlin-Strehlen hergestellt. Sie gibt, mit drei Teilen Wasser gemischt, eine Buttermilch mit 2,59 % Eiweiß (mit 0,44 Albumin), 0,5 % Fett, 8,3 % Zucker (6 % Rohrzucker, 2,3 % Michzucker), 0,5 % Milchsäure, 0,58 % Asche, 0,06 % Kalk (CaO), 0,15 % Phosphorsäure (P_2O_5). Die Konserve liefert demnach eine rein milchsaure, kaseïnarme, albuminreichere, fettlose Milch.

Herstellung von Milchpulver. Ein in Wasser lösliches Milch-

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 964. 2) Ebenda 488. 3) Arch. f. Kinderheilk. Bd. 37, Heft 3/4. 4) Ebenda Heft 3—6; d. Biochem. Centralbl. 1903. 5) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 486.

pulver wird dargestellt durch geeignetes Trocknen von Milch bei einer 75° C. nicht überschreitenden Temperatur. Die Milch muß soviel Milchsalze enthalten, wie für die sichere Lösung des Eiweißes notwendig ist. Nicht kristallinischer Zucker, reiner Stärkesirup oder Galaktose u. s. w. wird der Milch entweder vor oder nach dem Trocknen zugesetzt. Die Milch muß geprüft oder angepaßt werden, bis sie rotes Lackmuspapier schwach bläut, und die abgeschiedene Milch soll rein weiß sein, wenn sie durch ein Opalglas oder nach einer anderen Probe geprüft wird. Die Menge an Zitraten soll derart sein, daß die abgeschiedene Milch 40—70 % von zugesetztem Calciumphosphat auflösen kann. Die Milch kann, sobald sie geprüft ist, auf den erforderlichen Mustergehalt gebracht werden, entweder durch Zusatz geeigneter Salze oder durch Vermischen mit roher Milch, die reich an den erforderlichen Salzen ist. Engl. Pat. 17486. M. Ekenberg, Göteborg[1]).

Darstellung von Milchpulver. Um Milchpulver aus Vollmilch oder abgerahmter Milch darzustellen, verfährt man folgendermaßen: Man bläst durch die Milch Dampf, um Geruchstoffe zu vertreiben und die Milch auf eine Temperatur von etwa 93° zu bringen. Hierauf kühlt man die Milch rasch ab und kondensiert sie dann in Vakuumpfannen bei einer Temperatur von etwa 43° auf eine Dichte von ungefähr 23° Bé. Das kondensierte Produkt vermengt man mit annähernd gleichen Teilen schon dargestellten Milchpulvers, um den Überschuß an Feuchtigkeit aufzunehmen, trocknet die entstehende Masse und führt sie schließlich in ein feines Pulver über. Amer. Pat. 723254. H. V. Dunham, New-York[2]).

Synthetische Milchbereitungsmasse und deren Darstellung. Die Verbindung zur Darstellung synthetischer Milch besteht aus trockenem käuflichen Kaseïn, einem Alkali (Natriumbikarbonat), Calciumchlorid und gepulvertem Milchzucker, sowie einem Butterfett in bestimmten Verhältnissen. Zur Darstellung dieser Verbindung mischt man etwa 10 Teile Natriumbikarbonat, gelöst in Wasser, mit etwa 85 Teile gewöhnlichem trockenen Kaseïn ordentlich durch, mahlt das Gemisch sehr fein, gibt etwa 2 Teile fein gepulvertes Calciumchlorid hinzu, versetzt danach das Gemisch aus den drei genannten Bestandteilen und zwar auf etwa je 4½ Teile Kaseïn darin mit etwa 5 Teile gepulvertem Milchpulver, sowie etwa 5 Teile eines Butterfettes und mischt gut durcheinander. Amer. Pat. 746502. W. A. Hall, Bellows Falls[3]).

Zusammensetzung verschiedener Milchpräparate; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[4]).

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 1232. 2) Ebenda 375. 3) Ebenda 1276. 4) 4. Ber. des hygien. Institutes Hamburg 1900—1902, 29; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 97.

Butter.

Die niederländische Butterkontrolle; von A. G. Breen [1]).

Über Beziehungen zwischen Nahrungsfett, Körperfett und Milchfett; von A. Einecke [2]).

Über den Einfluß der Fütterung auf die Zusammensetzung der Butter hat Sjollema [3]) insofern Untersuchungen angestellt, als er die Herkunft der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes aufzuklären suchte. Er fand, daß die Fütterung mit Zucker die Bildung derselben befördert. Bei Gärungsversuchen mit Panseninhalt ergab sich, daß durch die schnelle Vergärung des Zuckers im Pansen das Auftreten der flüchtigen Fettsäuren gesteigert wird. Stärke wirkt bei weitem nicht so stark, da sie weniger leicht vergärt. Der Grund für den Unterschied in dem Gehalte des Fettes an flüchtigen Säuren bei Wiederkäuern und bei pansenlosen Tieren liegt also in der Pansengärung. Hieraus erklärt sich auch die Erscheinung, daß bei Weidegang im Herbste die Butter ärmer an flüchtigen Säuren wird, weil die Gräser zu dieser Jahreszeit weniger Kohlenhydrate enthalten. Durch Beigabe von Zucker kann man einer Erniedrigung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren vorbeugen.

Über Butterbereitung mit stärkemehlhaltigen Fermenten; von J. Vanderplancken und A. J. J. Vandevelde [4]). Nach dem belgischen Gesetz vom 31. Oktober 1900 muß Margarine mit Stärkemehl und Sesamöl vermischt werden, damit Verfälschungen von Butter mit Margarine leicht erkennbar sind. Butter, die mit stärkemehlhaltigen Fermenten bereitet ist, enthält nach Verff. stets nachweisbare Mengen Stärkemehl, ein Umstand, der bei der Untersuchung von Butter wohl zu berücksichtigen ist.

Über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter. Von der Voraussetzung ausgehend, daß der ranzige Geschmack und Geruch der Butter von der Buttersäure herrühre, hielt W. Eichholz [5]) es für notwendig, eine Trennung der niederen wasserlöslichen Fettsäuren von den höheren, in Wasser unlöslichen herbeizuführen. Als Ranziditätsgrad (R°) bezeichnet er die Anzahl Kubikzentimeter Normallauge, welche zur Neutralisation der wasserlöslichen Fettsäuren aus 100 g Butter erforderlich sind; als Säuregrad (S°) die zur Neutralisation der entsprechenden Menge höherer freier Fettsäuren erforderlichen Kubikzentimeter Normallauge; die Summe beider (R° + S°) ergibt die Gesamtmenge freier Fettsäuren (GS°). Zur Säurebestimmung soll Alkohol nicht verwendet werden. Das

---

1) Milch-Ztg. 1903, 515; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 413. 2) Mitt. d. landw. Inst. d. kgl. Univ. Breslau 1903, 559; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 429. 3) Chem.-Ztg. 1903, 613. 4) Handelingen van het 6. Vlamsch Natuur- en Geneeskundig Congres 1902; Chem. Centralbl. 1903, I, 1038. 5) Dissert. Berlin; d. Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. 1903, II. Abt., 474.

Ranzigwerden der Butter wird, wie bakteriologische Untersuchungen auf besonders hergestellten Nährböden ergaben, durch Penicillium glaucum hervorgerufen. Das Talgigwerden wird nicht durch Mikroorganismen verursacht und steht mit der Spaltung der Fette nicht im Zusammenhang. Die Keimzahl einer Butter kann nicht als Maßstab für die Ranzidität gelten. O. Jensen [1]) fand früher, daß Penicillium glaucum die Butter nicht ranzig macht, wohl aber bewirken mehrere Mikroorganismen das Ranzigwerden.

Bei dem Talgigwerden der Butter unter dem Einfluß des Lichtes und zwar von künstlichen Lichtquellen (Auer-Brenner, elektrischem Lichte und violettem Licht der Flammen von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd) stieg nach Lidow [2]) nur die Acetylzahl von 50 auf 87 an, während die Reichert-Meißlsche Zahl sich garnicht und die Jodzahl nur wenig sich geändert hatte. Aussehen und Geschmack der Butter hatten sich deutlich verändert, die Farbe war weiß, Geschmack und Geruch talgig. Eine Oxydation durch Luftsauerstoff war ausgeschlossen, da die Versuche in geschlossenen Gefäßen gemacht wurden. Verf. erklärt die Erscheinung durch Vorhandensein von Oxysäuren, deren Carboxyl an Glyzerin gebunden und deren Wasserstoff der Alkoholgruppe durch einen Alkohol oder einen alkoholähnlichen Körper ersetzt ist. Dieser esterartige Körper werde unter dem Einflusse des Lichtes unter Bildung einer Oxysäure und unter molekularer Umlagerung zersetzt.

Zur Butteruntersuchung; von H. Lührig und F. Wiedmann [3]). In den Fällen, in denen die Vorprüfung mit dem Gerberschen Butyrometer einen Fettgehalt unter 82,5 % ergibt, bestimmen Verff. Wasser und Fett quantitativ. Zu diesem Zwecke werden 2—3 g Butterfett in unten mit einigen Lagen Filtrierpapier geschlossenen Glashülsen, die mit entfetteten Filtrierpapierschnitzeln gefüllt sind, von letzterem aufgesaugt und die Hülsen nach 4stündigem Trocknen mit wasserfreiem Äther erschöpft. Nach dem Verdunsten des Äthers werden die Papierschnitzel mit heißem Wasser ausgelaugt und darin das Kochsalz durch Filtration bestimmt.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Butter ist nach E. v. Waegeningh [4]) die folgende: Von jedem Muster bringt man genau 1 g Butter auf einem Stückchen Pergamentpapier (4 × 4 cm) in ein Reagensglas, fügt etwa 20 ccm Äther zu, verschließt das Röhrchen und schüttelt einige Zeit um. Zu der so erhaltenen trüben Flüssigkeit gibt man 0,5 g Tragantpulver, schüttelt nochmals schnell durch. Nunmehr gibt man das Gemisch in die Gerbersche Zentrifuge und zentrifugiert 2—3 Minuten lang. Danach hat sich auf dem Boden des Reagensglases ein Kuchen aus Wasser und allen schwebenden Substanzen (einschließlich Pergamentpapier) gebildet, darüber eine klare Ätherfettlösung, die leicht

1) Dies. Ber. 1902, 528. 2) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 253. 3) Ber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1903, 35. 4) Pharm. Weekbl. 1903, No. 40; d. Pharm. Ztg. 1903, 903.

abgehoben werden kann. Man gibt den Äther in ein Schälchen, wäscht den Rückstand 2—3 mal mit je 5 ccm Äther nach und dampft dann den gesammten Äther bei gelinder Wärme ab. Den Rückstand trocknet man auf dem Wasserbad bis zum konstanten Gewicht und wägt. Mit 100 multipliziert, erhält man dann den Prozentgehalt der Butter an Fett.

Bei der Bestimmung des Nichtfettes in Butter und Margarine nach den Vorschriften der »Vereinbarungen« bildet nach Fendler[1]) die Tatsache einen Übelstand, daß sich bei dem sechsstündigen Trocknen ein Teil des Kochsalzes und der Eiweißstoffe so fest an das Becherglas anlegt, daß sie quantitativ nicht mehr daraus entfernt werden können. Man muß also zur Bestimmung des wasserfreien Nichtfettes auch das Gewicht des trockenen Becherglases kennen und das benutzte Filter in dasselbe zurückbringen. Damit ist dann aber keine exakte Aschebestimmung zu verbinden. Verf. führt sie deshalb in einer neuen Probe in der Platinschale aus; dagegen läßt sich die Stickstoffbestimmung an der ersten Probe ausführen, wenn man ein Hoffmeistersches Schälchen zur Trocknung verwendet. Man vermeide dabei zu weitgehende Zerkleinerung desselben, weil sonst heftiges Stoßen eintritt.

Zur Frage über die Methoden zur Analyse und den Gehalt an flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren in der Kuhbutter; von J. Schirokich[2]). Die Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren nimmt Verf. folgendermaßen vor: Das Butterfett wir in einem Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm Inhalt verseift und nach der Verseifung und dem Verjagen des Alkohols die Seife in 20—30 ccm destilliertem Wasser gelöst. Nach erfolgter Lösung wird die Seife mit 30—40 ccm 10%iger Weinsäurelösung zersetzt und solange erwärmt, bis die nicht flüchtigen Säuren nicht mehr auf der Oberfläche in Gestalt einer durchsichtigen Schicht schwimmen. Zur Entfernung der flüchtigen Säuren wird solange direkt über den freien Brenner unter häufigem Umschwenken erhitzt, bis alles Wasser vertrieben ist, was in 8—10 Minuten der Fall ist. Die letzten Spuren von Wasser werden im Dampftrockenschrank entfernt, und nach dem Erkalten der Rückstand mit Äther erschöpft. Die Lösung wird in einem trockenen und gewogenen Kolben filtriert, abdestilliert, und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen. In der ganzen Menge oder einem bestimmten Teil derselben wird alsdann die Säurezahl bestimmt. Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren wird die Verseifung auf die gewöhnliche Weise vorgenommen und die Zersetzung der Seife durch 10%ige Weinsäurelösung bewirkt. Alsdann werden mit Wasserdampf etwa 400 ccm abdestilliert, mit der Vorsicht, daß anfangs der Dampf nur schwach einströmt und der Kolben auch nur schwach erwärmt wird. Das Destillat wird mit ¼ n-Barytlauge titriert. Fütterungsversuche mit leicht assimilierbaren Kohlehydraten ergaben 1. eine Erhöhung der Verseifungszahl des Fettes,

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 981.
2) Milch-Ztg. 1903, 171.

2. eine Steigerung des Gehaltes an flüchtigen Säuren, 3. eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes.

Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren; von P. Vieth[1]). Aus dem großen Analysenmaterial des Verf.s ergiebt sich, daß mit dem Voranschreiten der Laktation ein Sinken der Reichert-Meißlschen Zahl Hand in Hand geht; ebenso auch daß der Wechsel von Weidegang zur Stallfütterung im Herbt ein Steigen der Reichert-Meißlschen Zahl hervorbringt. Ferner steht die Tatsache fest, daß infolge der bestehenden und wohlbegründeten Betriebsweisen in der Milchwirtschaft zu gewissen Zeiten regelmäßig Butterfett erzeugt wird, welches niedrige Reichert-Meißlsche Zahlen aufweist.

Holländische Butter; von Look[2]). Verf. untersuchte zahlreiche Proben von Butter, deren Reichert-Meißlsche Zahl sich zwischen 23 und 24 oder noch niedriger bewegte. Die Tatsache, daß die Preise der holländischen Butter in Deutschland pro Pfund um 14 Pfennige niedriger waren als in Holland ließen eine erhebliche Verfälschung vermuten. Dieselbe wird tatsächlich mit der hohe Reichert-Meißlsche Zahlen aufweisenden Butter aus den Provinzen Limburg und Nordbrabant vorgenommen.

Versuche über die Ursachen des geringen Gehaltes der Niederländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren; von van der Zande[3]).

Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Butter; von A. Bonn[4]). Eine von der französischen Regierung nach Holland geschickte Kommission hatte bestätigt gefunden, daß die holländische Butter in bestimmten Jahreszeiten eine anormale Zusammensetzung zeigt. Verf. schlägt vor, vorläufig als Grenzwerte zu setzen für die Verseifungszahl 218, für den Gehalt an flüchtigen Säuren (auf Buttersäure berechnet) 5,5 %, für den Gehalt an nichtflüchtigen Fettsäuren 88 % und als anormale, nicht verkaufsfähige Butter, welche mit einem Gehalt von 5,0—5,5 % an flüchtigen Säuren und als Margarine solche mit einem geringeren als 5 % an flüchtigen Säuren anzusehen. Auch zur Frage der Verfälschung durch Wasserzusatz müsse Stellung genommen werden, Butter mit einem Gehalt von mehr als 20—22 % sei jedenfalls als unzulässig zu bezeichnen und ein derartiges Gemisch dürfe nicht als reine Butter verkauft werden.

Vorkommen und Wirkung von Borsäure in Butter; von E. Holzmann[5]). In Butter österreichischer und italienischer Herkunft konnte Borsäure nachgewiesen werden. Beim Einsieden von süßer Butter scheidet sich eine Trockensubstanz ab, die als Butterdruse bezeichnet wird und in einigen Gegenden für sich allein oder in Brotteig verbacken genossen wird. Nach dem Genuß solcher Butterdruse zeigten sich mehrfach unter den Erscheinungen einer Vergiftung verlaufende Erkrankungen, deren Ursachen auf das

---

1) Milch-Ztg. 1903, 209 u. 226. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 393. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 412. 4) Rev. intern. falsif. 1903, 129. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 261.

Vorhandensein von Borsäure zurückzuführen waren. Beim Einsieden von borsäurehaltiger Butter geht deren gesamte Borsäuremenge in die sogenannte Druse über.

Zum Nachweis von Borsäure und Salicylsäure in Butter und Fett verfährt man nach A. Reinsch[1]) folgendermaßen: 50 g bei 40—50° geschmolzenes Fett werden mit 40 ccm 2%iger Sodalösung im Erlenmeyer-Kölbchen geschüttelt, bis eine vollständige Emulsion entstanden ist und diese nach Zusatz von 30 ccm gesättigter lauwarmer Kochsalzlösung nochmals durchgeschüttelt. Der Kolben wird dann einige Zeit auf ein kochendes Wasserbad gestellt, bis eine genügende Trennung von Fett und wässeriger Flüssigkeit erfolgt. Letztere wird dann mit einer Pipette abgesaugt, angesäuert und direkt mit Curcumapapier geprüft. Zum Nachweis von Salicylsäure wird die saure wässerige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und der Rückstand mit Eisenchlorid geprüft.

Nachweis von Margarine in Butter. Nach Ansicht von H. Kreis und A. Hafner[2]) ist nicht ausgeschlossen, daß der Nachweis von Stearinsäure in der Butter als ein Beweismittel für den Zusatz von Margarine zu derselben angesehen werden kann. Hehner und Mitchell haben nämlich bei der Prüfung der Fettsäuren aus über 100 Butterproben nach ihrem Verfahren in der überwiegenden Mehrzahl keine, oder nur ganz geringe Ausscheidungen von Stearinsäure beobachten können, während in Margarine bis zu 24,8 % Stearinsäure gefunden wurde. Sollten Übersättigungserscheinungen ausgeschlossen sein, so könnte die Methode eine ungemein große Bedeutung erlangen, da man mittels derselben in der Lage wäre, Verfäschungen von Butter auch dann nachzuweisen, wenn das Verfälschungsmittel kein pflanzliches Fett enthält.

Das Eintreten der Halphenschen Reaktion bei Butter kann dreierlei Ursachen haben. Entweder ist die Butter mit baumwollsamenölhaltiger Margarine gefälscht, oder der die Reaktion hervorrufende Körper ist bei der Fütterung mit Baumwollsamenmehl in das Milchfett übergegangen, oder drittens kann die Butter mit einer Butterfarbe gefärbt sein, zu deren Herstellung Baumwollsamenöl verwendet worden ist. Nach den Untersuchungen von Utz[3]) ist es aber sehr unwahrscheinlich, daß die außerordentlich geringen Mengen von Baumwollsamenöl, die auf diese letzte Weise in die Butter gelangen, die Reaktion hervorbringen. Er mußte mindestens die dreifache Menge an Butterfarbe zusetzen, um eine Reaktion zu erhalten, und dann schmeckte die Butter bereits unangenehm ölig, sodaß eine derartige Menge in Wirklichkeit kaum angewendet werden wird, weil der Verkaufswert darunter leiden würde. Es werden also nur Ausnahmefälle sein, wo die Halphensche Reaktion aus dem dritten Grunde in Butter auftreten wird.

---

1) Bericht des städt. Unters.-Amtes Altona 1903, 11. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 22. 3) Chem.-Ztg. 1903, 675.

Erkennung aufgearbeiteter Butter; von A. E. Leach[1]). In einem großen Löffel wird eine etwa haselnußgroße Probe über einer kleinen Bunsenflamme unter Umrühren geschmolzen. Hierbei kocht natürliche Butter ruhig unter beträchtlicher Schaumbildung und gibt nach dem Erhitzen ein verhältnismäßig klares Fett, während aufgearbeitete Butter oder Margarine dabei stark spritzen ohne Schaumbildung, und nach der Entfernung vom Feuer zeigen sich gewöhnlich Kaseïnmassen in dem geschmolzenen Fette. Schmilzt man Proben im Becherglase auf dem Wasserbade, so setzt sich bei Naturbutter das Kaseïn in wenigen Minuten zu Boden und das Fett ist klar, während bei aufgearbeiteter Butter die Probe nach einer halben Stunde noch durch Kaseïn wolkig getrübt ist.

Die sogenannte *Prozeßbutter* wird in den Vereinigten Staaten in großen Mengen aus unverkäuflicher Butter folgendermaßen dargestellt: Das Ausgangsmaterial wird geschmolzen und von dem geschmolzenen Fett, Salzwasser und Quark event. durch einen Separator, abgezogen. Das geschmolzene Butterfett wird mit Luft »geblasen«, um etwaigen schlechten Geruch zu beseitigen, mit frischer Milch, die nach den üblichen Meiereimethoden mit Bakterien geimpft worden ist, emulgiert und das Gemisch von neuem gebuttert. Die besten Sorten dieser Prozeßbutter kommen an Güte den geringeren Sorten Meiereibutter gleich. Der hauptsächlichste Nachteil besteht darin, daß der durch den Schmelzprozeß bedingte Verlust an kerniger Beschaffenheit auch durch Kühlung in Eiswasser nur teilweise wieder ausgeglichen werden kann. Wesentliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Prozeß- und gewöhnlicher Butter waren nicht nachzuweisen. Von den zur Identifizierung von Prozeßbutter empfohlenen Methoden wurden die Brown-Taylor-Richardsche Probe für geschmolzenes Fett (Aussehen und Mikroskopieren im polarisierten Lichte), die Löffelprobe (s. oben), Verhalten beim Kochen in einem offenen Gefäße, und die Waterhouse-Probe, Verhalten beim Kühlen in Milch, geprüft. Letzteres Verfahren ist das beste und zuverlässigste[2]).

Die Butterini di Sorrento bilden ein in Süditalien, namentlich in Sorrent und der Umgebung Neapels, gebräuchliches Nahrungsmittel aus Butter und Käse, die auf diese Art selbst in warmem Klima monatelang aufbewahrt werden können. Frisch bereitete Butter wird in Bällchen von etwa 70—80 g geformt und in Eiswasser gelegt. Dann werden ungefähr 250 g gewöhnlicher Kuhkäse — cacio cavallo — zu einer hutartigen Hülle geformt und in diese die Butterbällchen eingebettet und der durch kochendes Wasser erweichte Käse über der Butter geschlossen, sodaß eine einem Flaschenkürbis ähnliche Form entsteht. Dann wird der Käse durch abermaliges Einlegen in Eiswasser gehärtet, hierauf 10 Stunden lang in Salzwasser gelegt und schließlich an der Luft aufgehängt. Die Butterini halten sich in Süditalien drei Monate im Winter

1) d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 909.
2) Journ. Amer. chem. Soc. 1903, 358.

und ungefähr einen Monat im Sommer. Nach den Untersuchungen von Neufeld[1]) ist der verwendete Käse ein vollfetter Hartkäse mit etwa 30 % Fett, zähe, von hellgelber Farbe und gleichmäßiger Beschaffenheit ohne Löcher und Poren. Sein Geschmack gleicht dem in einigen Gegenden Nordwestdeutschlands hergestellten »Holländer«. Die Käseschicht besitzt eine Dicke von 9—16 mm. Die Butter bildet ein Ei von 7 cm Länge und 5 cm Durchmesser, das überall dicht am Käse anliegt. Der Geschmack ist käsig und ungefähr der einer billigeren Kochbutter. Ihre Zusammensetzung ist normal. Ein 3 Monate aufbewahrter Butterino hatte 30 g abgenommen, was lediglich auf die Käsehülle kam, da deren Dicke nur noch 6,5—10 mm betrug, und deren Wassergehalt von ungefähr 30 % auf 15 % herabgegangen war. Das Aussehen der Butter war unverändert, nur die äußerste, dem Käse anliegende Schicht hatte eine tiefgelbe Farbe angenommen. Geruch und Geschmack waren unverändert, nicht ranzig oder sonstwie verdorben. Schimmelbildungen oder Verfärbungen konnten nicht beobachtet werden. Die Untersuchung der Butter ergab annähernd dieselben Werte, wie beim frischen Butterino, nur der Säuregrad war von 5 auf 11° gestiegen. Auch der Käse zeigte keine Abnahme des Genußwertes. Auch die bakteriologische Untersuchung ergab sehr günstige Resultate. Man hat es also hier mit einer sehr guten Konservierungsmethode zu tun.

Ein *Kaiserbutter* bezeichnetes Erzeugnis war nach M. Mansfeld[2]) eine Mischung aus ungefähr gleichen Teilen gerösteter Butter und Honig.

Verbesserung von Margarine. Um zu verhindern, daß Margarine und andere butterähnliche Speisefette sich beim Braten in der Pfanne festsetzen, was auf ihren Gehalt an Eiweißkörpern zurückzuführen ist, setzt man der Margarine u. s. w. während der Fabrikation (beim Kirnen) eine geringe Menge Lecithin zu, das aus Gehirn oder Eidotter gewonnen wird. D. R.-P. 142397. Reeser Margarine-Fabrik und C. Fresenius, Rees a. Rh.[3]).

Herstellung von Margarine unter Benutzung von Kefirmilch. Man erhält eine gutschmeckende, aromatische und dabei haltbare Margarine ohne vermehrten Zusatz von Kefirmilch, wenn man letztere aus dem Vergärungsgefäße direkt unter das Fett in die Kirne leitet, so daß sie mit der Luft gar nicht in Berührung kommt und Kohlensäure nebst den flüchtigen aromatischen Stoffen nicht entweichen können. D. R.-P. 140491. P. Pollatschek[4]), Hamburg.

Margarinebutter- und Schmelzmargarine-Parfums; von P. Pick[5]).

Der Nachweis geringer Mengen von Eigelb in Margarine läßt

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 637.
2) Ber. d. Untersuch.-Anst. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1902/3, 4.
3) Apoth.-Ztg. 1903, 467. 4) Ebenda 298.
5) Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr. 1903, 175; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 415.

sich nach Fendler[1]) mittels eines Verfahrens führen, welches auf dem Verhalten des Vitellins, sich in 1 %iger Kochsalzlösung, nicht aber in verdünnterer oder in Wasser zu lösen, beruht. Unterwirft man eine klare Lösung von Eigelb in Kochsalzlösung der Dialyse, so trübt sich die Flüssigkeit innerhalb einiger Stunden unter Ausscheidung von Vitellin. Die so getrübte Flüssigkeit wird auf Zusatz von Kochsalz wieder klar. Zum Nachweis des Eigelbs in Margarine verfährt man nun folgendermaßen: 300 g Margarine werden in einem Becherglase in ein Wasserbad von 50° gehängt und 2—3 Stunden darin belassen, worauf man in einen angewärmten Schütteltrichter gießt und mit 150 ccm 2 %iger Kochsalzlösung von 50° C. gut durchschüttelt. Man hängt nun den Schütteltrichter noch etwa 2 Stunden zum Absetzen in das Wasserbad von 50°, die wässerige Flüssigkeit wird alsdann abgelassen, gekühlt und durch anhaltendes Filtrieren durch ein genäßtes Filter geklärt. Alsdann wird die Flüssigkeit in einem Dialysatorschlauch 6 Stunden der Dialyse unterworfen. Ist nach dieser Zeit die Flüssigkeit trübe und klärt sie sich auf Zusatz von Kochsalz vollständig oder nahezu vollständig, so ist die Anwesenheit von Eigelb erwiesen.

Käse.

Der Bakteriengehalt von Käsen, die bei verschiedenen Temperaturen reiften; von F. C. Harrison und W. F. Connel[2]).

Die Beobachtung von Rostflecken in Käsefaktoreien; von H. A. Harding und G. A. Smith[3]). Verff. teilen ihre Beobachtungen über diese von ihnen schon früher kurz erwähnte Käsekrankheit mit, die sich in der Weise äußert, daß die ganze Käsemasse von kleinen, nadelkopfgroßen rötlichen Flecken durchsetzt ist. In ganz schlimmen Fällen ist auch die ganze Käsemasse ungleichmäßig rot verfärbt. Die Flecken treten erst in 4—8 Tage alten Käsen hervor. Verff. konnten bestätigen, daß die Ursache dieser Krankheit die von Conn aufgefundene Bakterie Bacillus rudensis ist. Als Gegenmittel empfiehlt sich häufige Desinfektion aller Apparate mit Wasserdampf.

Über die Brauchbarkeit der verschiedenen Fettbestimmungsmethoden im Käse; von E. Ratzlaff[4]). Verf. prüfte folgende Verfahren zur Fettbestimmung im Käse: 1. Das Ätherextraktionsverfahren. 2. Ein dem Gottlieb-Röseschen zur Fettbestimmung in Milch analoges Verfahren. 3—5 g der zerkleinerten Käsemasse wurden abgewogen und in einem Gottliebschen Rohre mit 10 ccm Wasser und 1 ccm 20 %igem Ammoniak gelöst und alsdann mit

1) Vortrag, gehalten auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 483. 2) Rev. général du Lait 1903, 80, 103, 126, 150 u. 173; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 579. 3) New York Agric. Experim. Stat. 1902, No. 225; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 208. 4) Milch-Ztg. 1903, 65; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 409.

10 ccm 95 %igem Alkohol, 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther wie bei der Fettbestimmung in Milch behandelt. Dieses Verfahren ließ sich nicht immer anwenden, es gelingt nur vereinzelt den Käse vollständig in Lösung zu bringen. 3. Das Verfahren von Gerber zur Bestimmung von Fett im Käse. 4. Das Verfahren von Schmid-Bondzynski in etwas veränderter Form. 3—5 g Käse werden in einem Kölbchen von etwa 30 ccm Inhalt abgewogen und mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) bis zur vollständigen Lösung unter Umschwenken zunächst über kleiner Flamme erhitzt. Die Lösung wird dann noch 8—10 Minuten lang im schwachen Sieden erhalten, wobei sich dieselbe braunrot färbt. Nach dem Abkühlen wird sie in ein Gottliebsches Rohr gegossen, das Kölbchen wird 2—3 mal mit Äther nachgespült. Die Ausschüttelung erfolgt mit 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther. Nach sechsstündigem Stehen wird der größte Teil der Fettlösung zur weiteren Bestimmung des Fettgewichtes abgehebert. Ein nochmaliges Ausziehen der Käselösung mit 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther ist erforderlich, wenn ein genaues Ablesen der Menge der Fettlösung infolge einer vorhandenen Emulsionsschicht zwischen der Ätherfettlösung und Käselösung nicht möglich ist. Zur Untersuchung gelangten nur Hartkäse nach Tilsiter Art. Bei den fetten und halbfetten Käsen zeigten die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Fettprozente leidliche Übereinstimmung, dagegen wurden bei den $^1/_3$ bis $^1/_4$ fetten und bei den mageren Käsen mittels der Ätherextraktionsmethode zu niedrige Zahlen gefunden, während die Ergebnisse nach den anderen Verfahren gut übereinstimmten. Das Gerbersche Verfahren eignet sich für rasche, orientierende Bestimmungen gut, sobald die Käse nicht allzu mager sind, bei Quark und Magerkäsen läßt es häufig im Stich oder die Ablesung wird ungenau. Hierzu bemerkte N. Gerber[1]), daß beim Magerkäse die Schwerlöslichkeit desselben, welche darauf beruhe, daß die dicht zusammenhängende Eiweißmasse, nicht wie beim Fettkäse, durch das Vorhandensein von vielen Fettkügelchen gelockert sei, die Ursache bilde, daß die Methode im Stich läßt. Wird der Käse nun genügend fein zerkleinert, so gelingt es bei Anwendung nicht zu schwacher Säure (mindestens 1,825 spez. Gew.) und häufiges, andauerndes Schütteln, vollständige Lösung zu erhalten.

Über die Reifung von Cheddarkäse; von L. L. van Slyke, H. A. Harding, G. A. Smith und E. B. Hart[2]).

Einige der Bestandteile des amerikanischen Cheddarkäses; von L. L. van Slyke und E. B. Hart[3]). In allen daraufhin untersuchten Käsen verschiedenen Alters fanden Verff. einen in Wasser löslichen, durch 0,2 %ige Salzsäure vollständig fällbaren kaseïnähnlichen Proteïnstoff, den sie *Para-* oder *Pseudonukleïn* nennen.

1) Milch-Ztg. 1903, 147; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 410. 2) New York Agric. Experim. Stat. Bull. No. 231, 233, 234, 236 u. 237; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 205 u. f. 3) Ebenda No. 219, 1902; u. 1904, II, 208.

Der durch wiederholte Fällung mit Salzsäure gereinigte, mit Alkohol und Äther extrahierte Stoff enthielt 1,4—3,15 % Asche, 46,7—53,1 % Kohlenstoff, 5,7—7,7 % Wasserstoff, 13—15,9 % Stickstoff, 0,9—3,2 % Schwefel und 1,0—2,5 % Phosphor. An Aminoverbindungen fanden Verff. in 4½ Monate altem Käse Lysalin, Lysin und Histidin, in 15 Monate altem Lysin und Putrescin, ferner Ammoniak; Arginin wurde nicht gefunden.

Untersuchungen über die Salze des Kaseïns und des Parakaseïns mit Säuren und ihre Beziehungen zu amerikanischem Cheddarkäse; von L. L. van Slyke und E. B. Hart[1]).

Zusammensetzung von Käse; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[2]). Die Untersuchung einer Anzahl verschiedener Käsesorten hatte nachstehende prozentigen Ergebnisse:

Bestandteile	1 Schweizer Käse	2 Holländer Käse	3 Tilsiter Käse	4 Appetit (Schachtel-) Käse	5 Dessert-Rahm-Käse	6 Australischer Käse
Wasser	30,28	32,22	23,12	48,23	51,30	33,28
Mineralstoffe	5,15	4,35	4,35	3,70	4,34	3,53
Kochsalz	1,73	1,58	2,60	0,34	2,48	2,27
Eiweißstoffe (N × 6,25)	29,68	25,18	31,37	20,18	19,12	26,47
Fett	34,51	36,13	37,13	25,96	25,85	34,29
Untersuchung des Fettes: Refraktometerzahl bei 40°	43,5	45,0	40,0	41,5	42,2	44,6
Untersuchung des Fettes: Reichert-Meißl-Zahl	31,19	—	24,73	—	—	—
Untersuchung des Fettes: Verseifungszahl	—	226,95	—	—	227,42	227,98
Untersuchung des Fettes: Reaktion auf Sesamöl	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Für die Darstellung des lombardischen Rahmkäse „Mascarpone“, der zur Winterszeit in der Lombardei hergestellt wird, und wegen der Feinheit seines Teiges und seines angenehmen Geschmackes sehr beliebt ist, empfiehlt G. Fascetti[3]) folgendes Verfahren: Frischer Zentrifugenrahm wird im Wasserbade auf 90° erwärmt, dann nimmt man den Rahmbehälter aus dem Bade und fügt auf jedes Liter Rahm 15 ccm einer 35 %igen Essigsäure oder 20 ccm einer 5 %igen Weinsäurelösung hinzu. War der Rahm bereits sauer, so nimmt man entsprechend weniger Säure. Während der Zugabe der Säure und der folgenden 10 Minuten rührt man beständig um, wobei das erst feinkörnige Gerinnsel grobkörniger und die Käsemasse dicht wird. Alsdann breitet man die Masse auf Leinen und nach Ausscheidung der Molken bringt man sie in Formen, die aus Holzzylindern von 8—10 cm Höhe und 5—7 cm

1) New York Agric. Experim. Station Bul. 214, 1902, 53; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1001. 2) 4. Ber. d. Hyg. Instit. Hamb. 1900—1902, 33. 3) Milch-Ztg. 1903, 518; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 408.

Breite mit hohlem und durchlöchertem Boden bestehen. Die gefüllten Formen werden in einen Raum mit einer Temperatur von 10° gebracht und nach 24 Stunden ist der Käse zum Verbrauch fertig. Zwei Proben Mascarpone, die 1½ Tag nach der Herstellung untersucht wurden, enthielten:

	Wasser	Fett	Eiweißstoffe	Asche
Probe I	45,88	45,30	8,14	0,68
Probe II	43,38	48,50	7,62	0,50.

Relative Menge der flüchtigen Säuren des Fettes in den reifen Schafkäsen; von Alb. Scala[1]). Auf Grund neuerer Analysen von 20 verschiedenen echten Schafkäsen kam Verf. zu demselben Resultate wie früher, daß man nämlich auf Grund der Menge der flüchtigen Säuren seines Fettes einen abgelagerten oder alten Schafkäse als Margarinekäse ansprechen kann. Die Reichert-Meißlschen Zahlen lagen bei den unzweifelhaft reinen Proben zwischen 6,8—29,2, dieselben wären also nach Fascetti und Ghigi[2]) der Mehrzahl nach als verfälscht anzusehen. Das Fett in Käsen aus Kuhmilch bewahrt im Gegensatz zu dem von Schafkäsen die Menge seiner flüchtigen Säuren anscheinend sehr lange unverändert.

Serbische Magerkäse; von A. Zega und Dobr. M. Knez-Milojkovic[3]). Im Kapaonik-Gebirge werden aus entrahmter Milch Hartkäse, genannt Twrd Sir, und aus Mager- oder Vollmilch halbweiche Käse, genannt Siraz, hergestellt. Die Untersuchung von mehreren Proben ergab folgende Resultate:

No.	Bezeichnung	Gewicht	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Milch Zucker etc.	Asche
1	Hartkäse	1050 g	48,42 %	35,43 %	4,63 %	5,39 %	6,13 %
2	„	1000 „	41,80 „	30,82 „	16,66 „	4,67 „	6,05 „
3	„	1500 „	46,30 „	34,42 „	10,48 „	2,62 „	6,18 „
4	„	1020 „	40,22 „	28,60 „	19,85 „	4,80 „	6,53 „
5	Siraz	480 „	41,87 „	31,24 „	20,23 „	3,56 „	3,10 „
6	„	210 „	35,12 „	42,33 „	13,68 „	4,95 „	3,92 „
7	„	420 „	45,56 „	28,12 „	21,36 „	2,60 „	2,36 „
8	„	502 „	39,10 „	33,47 „	21,24 „	2,43 „	3,76 „

No. 1—6 sind aus abgerahmter Milch, No. 7 u. 8 aus Vollmilch hergestellt. No. 8 stammt aus dem Bez. Rassina.

Tilsiter Fettkäse. Die in der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen in Kleinhof-Tapiau angefertigten reifen Tilsiter Fettkäse enthielten nach Hittcher[4]) 28,9—32,5 %, im Mittel 30,35 % Fett, die aus Magermilch vom Kaltwasserverfahren hergestellten Tilsiter Käse wiesen einen Fettgehalt von 17,8—21 %, im Mittel 19,34 % auf.

Über den Nährwert von Margarinekäse; von Gaetano Cornalba[5]). Verf. fand bei der Untersuchung von 4 Sorten Margarinekäse, daß dieselben bei der künstlichen Verdauung mit Stutzers Flüssigkeit sich den andern Käsesorten durchaus gleichwertig erwiesen.

Hamananatto, eine Art vegetabilischen Käses, wird nach Sawa[6]) in Japan aus Sojabohnen hergestellt. Das Produkt hat einen angenehmen salzigen Geschmack und einen Geruch nach frischer Brotkruste. Die Bohnen

1) Staz. sperim. agrar. Ital. 1902, 570. 2) Dies. Bericht 1900, 527.
3) Chem.-Ztg. 1903, 15. 4) Milch-Ztg. 1902, 727.
5) Staz. sperim. agrar. Ital. 1902, 805. 6) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 174.

werden gut gewaschen, weich gekocht, auf Strohmatten ausgebreitet und mit der reichlichen Hälfte Weizenmehl vermengt. Dabei entwickeln sich Schimmelpilze. Dann wird die Masse 3 Tage lang dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, um die Pilze zu töten und dann in flache Kübel gebracht. Nach 12—13 Tagen wird Kochsalz und Ingwer zugesetzt, dann 30 Tage lang unter Druck aufbewahrt. Die fertige Masse enthält 44,73 % Wasser und in der Trockensubstanz 3,57 % Eiweißstickstoff, 3,44 % Fett, 6,87 % Rohfaser, 8,40 % Kohlehydrate, 18,54 % Asche (einschließlich des Kochsalzes).

Eier.

Die Leistungen neuerer Eierkonservierungsverfahren; von Bujard[1]). Verf. hat mehrere Konservierungsverfahren für Eier, nämlich das Hanika-Verfahren (die Eier werden 5 Sekunden in siedendes Wasser gehalten und dann in Spreu, Torfmull u. s. w. verpackt), die Permanganatmethode und das Verfahren mit Wasserglas, nachgeprüft. Da alle Methoden auf die Vernichtung von Bakterien abzielen, so wurde in allem bei den Versuchen weiter gegangen, als verlangt wird. Die Eier wurden sämtlich gut gereinigt, jedes Fleckchen durch Abreiben mit reiner Holzasche entfernt, überhaupt auf die peinlichste Reinigung gesehen. Die Eier wurden vorher mittels Schwimmprobe auf ihre Güte untersucht. 100 Eier kamen in eine Wasserglaslösung, 300 wurden dem Hanika-Verfahren unterworfen, 100 nach dem Permanganatverfahren (einstündiges Einlegen in Kaliumpermanganatlösung — 1 Messerspitze voll auf 2 l Wasser — Abtrocknen, Einwickeln in Seidenpapier, kühle Aufbewahrung) behandelt. Das Ergebnis war folgendes: Die in Wasserglas aufbewahrten Eier haben vorzüglich gehalten. Die nach dem Hanika- und dem Permanganatverfahren eingemachten Eier waren nach 5 Monaten total verdorben, kein einziges konnte gebraucht werden.

Verfahren zur Konservierung von Eiern mittels kochender Magnesium-Calciumsulfatlösung und kalter Wasserglaslösung D. R.-P. 128501; von C. Aufsberg[2]). Vorher auf ihre Frische und Brauchbarkeit geprüfte Eier werden etwa 5 Sekunden in eine kochend heiße Lösung von etwa 15—25 % Magnesium- und 0,5 % Calciumsulfat eingetaucht, wodurch die eingedrungenen Fäulniserreger vernichtet und die Poren der Eihaut geschlossen werden. Darauf werden die Eier unmittelbar in kalte Wasserglaslösung gebracht. Durch letztere Behandlung wird infolge der Bildung von unlöslichen Verbindungen des Calciums und Magnesiums mit der Kieselsäure ein luftdichter Abschluß der Poren der Eierschale erzielt.

Über die Albumine des Eiweißes der Saatkrähen; von W. Worms[3]).

Über Farbstoff, Lecithin und Fett des Eidotters; von E. Laves[4]). Verf. hat nach einer neuen Trennungsmethode Lecithin und Eiweiß-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 1215. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 811. 3) Journ. rußk. phys.-chem. obtsch. 1903, 151; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 753. 4) Vortrag, gehalten auf der Deutschen Naturforscher-Vers. zu Kassel 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 688.

stoffe des Eidotters abgeschieden und die ätherlöslichen, bezüglich acetonlöslichen Bestandteile näher untersucht. Er hat nachgewiesen, daß außer 1. den bisher gefundenen Fettsäuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure eine mehrfach ungesättigte höher molekulare Fettsäure in erheblicher Menge vorhanden ist; ferner 2. daß der Farbstoff fast rein von Fett und Cholesterin durch Anwendung geeigneter Extraktionsmittel erhalten werden kann, ohne Verseifung; 3. daß Cholesterin nicht nur frei sondern auch in chemischer Bindung im Eigelb vorkommt; 4. daß Lecithin nicht nur frei und an Eiweiß geknüpft, sondern auch in anderer Bindung, wahrscheinlich an Cerebrin als Protagon vorkommt; 5. daß durch fraktionierte Lösung mit verschiedenen leicht flüchtigen Lösungsmitteln und nachfolgende Reinigung über das Kadmiumsalz Lecithine gewonnen werden, die in Konsistenz, Löslichkeit, Aussehen und chemischer Zusammensetzung sehr verschieden sind. Verf. stellte neben dem zumeist erhaltenen gelben wachsartigen Lecithin, das an der Luft schwarzbraun wird (und zwar je reiner desto schneller), Präparate von weißlicher bis weißer Farbe dar, die von der Luft nicht gebräunt werden und fest, kristallinisch wie Stearinsäure sind. Die Lichtempfindlichkeit ist durch die Gegenwart von Ölsäure nicht hervorgerufen; die Fettsäuren der letztgenannten Präparate wiesen hohe Jodzahlen auf. Die Versuche, die Lecithine nach den einzelnen Fettsäuren zu trennen, sind bis jetzt nicht gelungen; der geringste Gehalt an ungesättigten Fettsäuren, welcher durch fraktionierte Fällung mit Aceton erreicht wurde, entsprach der Jodzahl 32. Ein Lecithin wurde isoliert, welches auf ein P_2O_5 nur ein Molekül Fettsäure, als Ölsäure berechnet, enthielt an Stelle der zwei nach der Lecithinformel. In der Literatur ist angegeben, daß Traubenzucker im Eigelb enthalten sei; in 8 kg Eigelb, welche vom Vortragenden in dieser Richtung untersucht sind, befand sich kein Traubenzucker. Cerebrin bildet einen regelmäßigen Bestandteil des Eigelbs; ob frei oder in Lecithinbindung, soll versucht werden durch veränderte Anordnung zu ermitteln. Zum Schluß wies Laves darauf hin, daß für Eigelbbestimmungen in Mehlmischungen die Ätherextraktion vor der Alkoholauskochung den Vorzug verdiene, da Getreide nicht unerhebliche Mengen Lecithineiweiß enthält, und da die Lecithinabspaltung aus letzterem nur unvollständig durch Alkohol erfolgt. Die Eigenschaften des Lecithineiweißes, in Wasser mit 10 % Kochsalz löslich zu sein und durch künstliche Verdauung gespalten zu werden, lassen sich vielleicht für die praktische Analyse verwerten.

Zur Analyse des Eigelbs; von Ferd. Jean [1]). Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Fettgehaltes im Eigelb ein bestimmtes Lösungsmittel anzuwenden, da bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, ganz verschiedene Resultate erhalten werden. Als geeignete Lösungsmittel kommen in erster Linie in Betracht Petrol-

1) Annal. chim. analyt. 1903, 8, 51.

äther, welcher nur das Fett löst, und Chloroform, welches gleichzeitig Cholesterin und einen Teil des Lecithins in Lösung bringt.

Über Untersuchung und Beurteilung von eigelbhaltigen Nahrungs- und Genußmitteln, insbesondere von Eierteigwaren und Eierkognak; von Juckenack[1]).

Untersuchung von Eierkonserven; von P. Welmans[2]).

Fettsäuren des Eier-Lecithins. Bei der Untersuchung der Fettsäuren des Eier-Lecithins fand Cousin[3]), daß dieselben nicht nur aus Öl-, Stearin- und Palmitinsäure bestehen, sondern noch eine andere Säure enthalten müssen, die noch weniger gesättigt als Ölsäure ist. Indem er dieselbe (sie war nicht rein, sondern nur im Gemisch mit Ölsäure zu erhalten) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelte, erhielt er Dioxytstearinsäure, die von der Oxydation der Ölsäure herstammte, und Tetraoxystearinsäure, die von der Oxydation der Leinölsäure herrührte. Das Lecithin enthält also auch Leinölsäure, eine Tatsache, die bisher noch nicht bekannt war.

Untersuchung von Kaviar; von P. Buttenberg[4]).

Über einige Konserven von Fischrogen; von E. Rimini[5]). Die verschiedenen Fischrogen zeigen die folgende prozentige Zusammensetzung:

Nähere Bezeichnung	Wasser	Fett	Extraktivstoffe	Mineralstoffe	Chlornatrium	Gesamt-Stickstoff	Proteïn-Stickstoff	Protein (N × 6,25)	Säure (= Ölsäure)
Russischer gepreßter Kaviar	35,424	16,453	5,278	8,577	6,110	5,589	5,518	34,490	4,685
Russischer Kaviar	43,281	16,557	4,134	8,859	6,706	4,645	4,352	27,197	3,132
Deutscher Kaviar	44,253	14,667	3,789	10,820	8,716	4,485	4,260	26,628	4,230
Italienischer Kaviar	41,633	16,433	3,785	11,925	9,529	4,510	4,297	26,450	2,879
Roter Kaviar	45,371	18,753	4,739	3,551	1,337	4,425	4,315	26,966	0,631
Meeräsche-Rogen	16,506	28,045	9,227	4,818	1,208	7,278	6,603	41,269	3,944
Thunfisch-Rogen	34,719	17,970	5,779	13,670	11,089	5,162	4,534	28,310	6,950
Kabeljau-Rogen	70,360	1,814	2,363	2,056	6,120	4,008	3,837	23,983	1,165

Fette und Öle.

Probleme der Fettindustrie: von J. Lewkowitsch[6]).

Blei- und Kupferspuren in Speiseölen, besonders in Oliven- und Sesamöl, können nach E. Bertarelli[7]) zuweilen unter besonderen Umständen (langdauernder Kontakt mit bleireichen Verzinnungen und Glasuren, Erhöhung des spontanen Säuregehaltes, andauerndes Sieden in bestimmten Gefäßen mit bleihaltigen Le-

1) Vortrag geh. auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903; d. Apoth.-Ztg. 1903, 483. 2) Pharm. Ztg. 1903, 665. 3) Répert. de Pharm. 1903, 348. 4) 4. Ber. des Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 13; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 233. 5) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 249; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 232. 6) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 22, 592; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 37. 7) Arch. f. Hygien. 1903, 115.

gierungen) vorkommen. Die Menge dieser im Öle enthaltenen Metalle ist aber nie so groß, daß Intoxikationsgefahr besteht. Wirkliche Gefahr ist nur dann vorhanden, wenn die Verzinnungen einen hohen Bleigehalt haben.

Über erhitzte Fette und Öle; von Utz[1]).

Der Einfluß der Luftoxydation auf die Zusammensetzung und die analytischen Konstanten von fetten Ölen; von C. H. Shermann und M. J. Falk[2]). Verff. ließen Proben von je 200 g Öl unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Monate lang in unverkorkten, vor Staub geschützten Flaschen an einem sonnigen Orte stehen. Diese wurden dann mit Proben derselben Öle verglichen, welche in vollständig gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt wurden. Bei den Untersuchungen ergab sich, daß in allen Fällen eine Abnahme der Jodzahl und eine Zunahme des spezifischen Gewichts und der Temperaturreaktion nach der Einwirkung von Luft und Licht zu konstatiren war.

Eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Ölen und anderen Flüssigkeiten; von J. Freundlich[3]). Befindet sich in einem mit Flüssigkeit gefüllten Gefäße ein engeres, beiderseits offenes Glasrohr, so stellen sich in beiden die Niveaus gleich hoch, sofern nicht bei allzu engen Rohren Kapillaritätserscheinungen auftreten. Ist jedoch das engere Rohr mit einer Flüssigkeit gefüllt, die ein anderes spezifisches Gewicht hat, als die im weiten Gefäße befindliche, und sind die beiden Flüssigkeiten miteinander nicht mischbar, so stellt sich im engeren Rohre das Flüssigkeitsniveau höher, wenn das spezifische Gewicht kleiner, und tiefer, wenn das spezifische Gewicht größer ist als das der äußeren Flüssigkeit. Auf dieser Tatsache begründete Verf. eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Ölen, bezüglich deren Ausführung auf die Originalarbeit verwiesen sei.

Über Stearinsäure-Bestimmungen; von H. Kreis und A. Hafner[4]). Verff. haben die von O. Hehner und C. A. Mitchell[5]) empfohlene Methode zur Bestimmung von Stearinsäure in Fetten eingehend nachgeprüft. Das Verfahren beruht im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Stearinsäure und Palmitinsäure in Alkohol. Verff. bestimmten zunächst die Löslichkeit von Stearinsäure und Palmitinsäure in 95 und 91 Vol%igem Alkohol. Sie fanden, daß 100 ccm von ersterem im Mittel 0,1249 g Stearinsäure und 0,5642 g Palmitinsäure 100 ccm von letzterem im Mittel 0,0681 g Stearinsäure und 0,3290 g Palmitinsäure lösten. Es gelang Verff. bei der Bestimmung der Stearinsäure nicht, gute Resultate nach der empfohlenen Methode zu erhalten. Nur in den Fällen, wo größere Mengen (über 0,1000 g) Stearinsäure vorlagen, wurden hinreichend genaue Resultate erhalten, bei kleineren Men-

---

1) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1903, 76; Ztchr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 45. 2) Journ. Amer. Chem Soc. 1903, 711. 3) Österr. Chem.-Ztg. 1903, No. 20. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 22. 5) Analyst. 21, 316.

gen wurden ganz erheblich zu niedrige Werte gefunden, ein Umstand, den Verff. durch Entstehung von übersättigten Lösungen erklären. Hehner und Mitchell hatten auch bei der Prüfung der Fettsäuren aus über hundert Butterproben nach ihrem Verfahren in den meisten Fällen keine oder nur geringe Mengen Stearinsäure nachweisen können. Verff. sind nun der Ansicht, daß Butter nicht stearinfrei ist, daß aber die darin enthaltene Stearinmenge zu gering ist, um nach diesem Verfahren nachgewiesen werden zu können, d. h., daß in der Tat Übersättigungserscheinungen vorliegen.

Zur Trennung der ungesättigten Säuren der Fette; von K. Farnsteiner[1]).

Über Hydrolyse von Fetten und Ölen mit verdünnten Säuren, nebst einigen Bemerkungen über fettspaltende Enzyme; von J. Lewkowitsch[2]). Aus den Versuchen des Verf.s ergab sich, daß verdünnte Schwefelsäure zur Verseifung der Fette ungeeignet ist; beim 24stündigem Kochen verschiedener Öle mit der gleichen Menge Salzsäure (spez. Gew. 1,16) wurden die Fette zu etwa 75 % gespalten, bei zeitweiser Erneuerung der Salzsäure bis zu 90 %. Die Hauptschwierigkeit liegt im Mangel eines geeigneten emulgierenden Mittels.

Studie über die unverseifbaren Anteile der Öle und Fette; von J. Huwart[3]).

Über die Spaltung der Fette durch Enzyme; von W. Connstein[4]). Die Methode gestaltet sich für 500 kg Fett folgendermaßen: 50 kg Ricinussamen werden grob gemahlen und mit einem Teil des Fettes angerührt, wobei die Hülsen der Samen abgeschieden werden. Dieser Ansatz mit dem Rest des Fettes und 300—500 l angesäuerten Wassers ($^1/_{80}$—$^1/_{50}$-Normal-Essigsäure) werden sodann zu einer Emulsion gemischt und mittels mechanischer Rührung oder Einblasen von Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Emulsion gehalten. Die Spaltung geht anfangs rehr rasch vor sich; nach 24 Stunden ist sie beendigt und ergibt eine Ausbeute von 90—98 %. Die Masse wird dann auf 70—80° erwärmt und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch eine Trennung in drei Schichten eintritt; zu oberst: Glyzerinwasser, enthaltend 80 % vom Glyzerin; mittlere Schicht: emulgierte Schicht, bestehend aus Samenteilen, 5 % der Fettsäuren und 20 % vom Glyzerin; zu unterst: klare Fettsäuren und zwar 95 % der Gesamtmenge. Die Verwertung der Fettsäuren und des Glyzerins der emulgierten Schicht wird derart vorgenommen, daß zuerst mittels Wassers das Glyzerin ausgewaschen wird; die so erhaltenen Glyzerinlaugen werden für folgende Ansätze verwendet. Die Fettsäuren werden verseift und liefern etwas minderwertige Seife.

Zur Bestimmung der Jodzahl; von Moritz Kitt[5]).

Die Jodzahl von Ölen und Fetten; von L. M. Tolmann und L. S. Munson[6]).

Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen von fettem Öl und Mineralöl; von Marcusson[7]). Verf. teilte eine

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 161. 2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 22, 67; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 40. 3) Trav. de la Stat. de recherch. relat. à la pêche maritim. à Ostende 1903, 1; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 689. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 570. 5) Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr. 1903, 96; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 1, 42. 6) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 244; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 42. 7) Mitt. d. Kgl. Techn. Versuchsst. Berlin 1901, 259; d. Pharm. Centralh. 1903, 263.

neue Methode mit, welche darauf beruht, daß die höheren Alkohole der fetten Öle aus alkoholischer Seifenlösung durch Petroläther u. s. w. unvollständig, aus wässeriger oder schwach alkoholischer Seifenlösung dagegen leicht durch Äthyläther ausgezogen werden. Die Probe wird zunächst mit alkoholischer Kalilauge gekocht, um das vorhandene fette Öl zu verseifen, die Seifenlösung dann mit dem gleichen Raumteile Wasser versetzt und durch mehrfaches Ausschütteln mit Petroläther vom Mineralöl befreit. Der Rückstand, der neben der Seife noch die höheren Alkohole enthält, wird mehrfach mit Äthyläther ausgeschüttelt. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung und Umkristallisieren erhält man die höheren Alkohole in reinem Zustande. Natürlich ist die Trennung nicht quantitativ; sie genügt aber bei Anwendung von einer 100 g fettem Öle entsprechenden Menge Substanz zum quantitativen Nachweis der tierischen oder pflanzlichen Abkunft des fetten Öles und bis zu einem gewissen Grade auch zur Erkennung von Gemischen beider Öle neben Mineralöl.

Die Welmanssche Reaktion auf vegetabilische Fette scheint nach neueren Untersuchungen von Seiler und Verda[1]) nicht ganz allgemein zum Nachweis vegetabilischer Fette anwendbar zu sein, denn die Verff. hatten Gelegenheit, auch mit unverfälschtem Schweinefett und reinem Mineralöl ganz analoge Färbungen mit dem Welmansschen Reagens zu beobachten, wie sie die vegetabilischen Fette geben. Die Verff. sind auch nicht der bisher geltenden Ansicht, daß die Reaktion auf alkaloïdartige Substanzen in den vegetabilischen Fetten zurückzuführen sei, denn schon bei 60—70° verschwindet die mit Lebertran erzielte blaue Färbung, während die meisten Alkaloïde bei dieser Temperatur beständig sind. Dagegen scheint es wahrscheinlich, daß Amine die Welmanssche Reaktion auslösen. Wenigstens geben dieselben eine ganz analoge Blaufärbung beim Schütteln mit Chloroform und dem entsprechenden Reagens. Diese Beobachtung läßt also das Welmanssche Reagens als ein spezifisches Reagens auf Amine erscheinen und erklärt vielleicht auch das Eintreten der Blaufärbung bei einigen Mineralölen und Fetten, in denen Amingruppen vorhanden sein könnten.

Zur Ausführung der Halphenschen Reaktion auf Baumwollensamenöl; von P. Soltsien[2]). Verf. empfiehlt 5 ccm des zu untersuchenden Fettes mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff, der 1 % Schwefel gelöst enthält, und 3 ccm reinen Amylalkohol in ein Reagensglas zu bringen, welches etwa 20 mm Durchmesser hat und etwa 20 mm unter der Öffnung eiförmig aufgeblasen ist. Das in dieser Weise beschickte Glas wird alsdann in einen Erlenmeyer-Kolben gehängt, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, dem einige Bimsteinstückchen zugegeben sind. Das Reagensglas wird mit einem weiten und langen Steigerohre versehen. Man erhitzt das Wasser

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 63; d. Pharm. Ztg. 1903, 192. 2) Pharm. Ztg. 1903, 19.

zum Sieden und läßt dabei zerstreutes Tageslicht auf den Inhalt des Reagensglases fallen. Baumwollensamenöl reagiert bereits nach 5 Minuten, die Reaktion ist nach 1/4 Stunde beendet. Bei Mischungen mit viel Baumwollensamenöl ist die Reaktion ähnlich, bei einem Zusatz von wenig Baumwollensamenöl tritt die Reaktion später ein und ist erst nach 3/4 Stunde beendet.

Einige Mitteilungen zur Halphenschen Probe auf Baumwollsaatöl; von E. Fulmer[1]). Verf. stellte Untersuchungen über den Einfluß an, den das Erhitzen des Baumwollsaatöls auf die Halphensche Probe und auf die Schmackhaftigkeit des Öles selbst ausübt; andereits behandelt Verf. die Frage, ob der die charakteristische Färbung der Reaktion bewirkende Körper unverändert in das Fett der mit Baumwollsamenmehl gefütterten Tiere übergeht. Verf. gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Baumwollsaatöl wird durch Erhitzen auf 260—270° inaktiv gegen Halphens Reagens. 2. Durch Erhitzen des Öles auf 220—240° wird die Intensität der Reaktion erheblich herabgesetzt. 3. Baumwollsaatöl kann ohne Beeinträchtigung auf 280° erhitzt werden; man kann als ziemlich sicher annehmen, daß das Öl durch Erhitzen auf 220—240° in seiner Verwendbarkeit als Nahrungsmittel, allein oder in Gemischen nicht beeinflußt wird. 4. Das Fett von Tieren, welche mit Baumwollsaatmehl gefüttert wurden, gibt die Halphensche Reaktion mit der gleichen Intensität wie ein einige Prozente unerhitztes Baumwollsaatöl enthaltendes Öl.

Die Sesamölreaktion mittels Zinnchlorür stellt man nach P. Soltsien[2]) am besten folgendermaßen an: Man löst das Öl oder das geschmolzene Fett im Reagensglase in etwa dem doppelten Volumen Benzin, gibt dazu die Zinnchlorürlösung (dem Volumen nach etwa halb so viel wie Öl oder Fett), schüttelt kräftig durch, so daß alles gleichmäßig gemischt ist (nicht länger) und taucht das Glas nun in Wasser von etwa 40° C. Nach Abscheidung der Zinnchlorürlösung taucht man das Glas dann zweckmäßig in Wasser von etwa 80° C., so daß dieses nur die Zinnchlorürlösung erwärmt und Sieden des Benzins noch vermieden wird, bis man ein Zunehmen der roten Färbung ersterer nicht mehr bemerkt.

Bestimmung der organischen Säuren in gefärbten Mineralölen. Man verfährt nach Marcusson[3]) in der Weise, daß man bei säurelöslichen Farbstoffen das Öl in Petroläther löst und mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausschüttelt, die Mineralsäure mit Wasser auswäscht und dann die Säuren (Harzsäuren u. s. w.) in der Petrolätherlösung wie üblich titriert. Bei anderen Farbstoffen muß man entweder das Öl mit Zinn und Salzsäure, nötigenfalls unter Erwärmen, behandeln und das entfärbte Öl mit Petroläther aufnehmen, von der Mineralsäure befreien und titrieren, oder eine Petrolätherlösung des Öles wird mit einer gemessenen Menge alkoholischer 1/10-Normal-Natronlauge in 50%igem Alkohol) stark durchgeschüttelt. Dann wird ohne vorheriges Trennen mit Phenolphthaleïn und Salzsäure bis zur Farblosigkeit der Laugenschicht titriert. Bei geringem Säuregehalte des Öls nehme man 50—100 ccm Öl.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 1149. 2) Pharm. Ztg. 1903, 524.
3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 176.

Ergebnisse der Fettuntersuchungen aus Samen von Äpfeln, Apfelsinen, Gerste, Koriander, Kapsikum, Birnen, Bohnen und Roggen; **von Meyer[1]. *Öl aus Äpfelsamen.* Ausbeute 20 %, dunkelgelb, spez. Gew. 0,9016. Säurezahl 57,4, Hehner-Zahl 93, Köttstorfer-Zahl 202, Jodzahl 135, Refraktometerzahl: nD 21° = 1,47127. Säuren. Jodzahl 83—86, Verseifungszahl 288, Refraktometerzahl: nD = 1,47937. *Öl aus Apfelsinensamen.* Ausbeute 20 bis 28 %, gelb, spez. Gew. 0,903. Säurezahl 38, Hehner-Zahl 95. Köttstorfer-Zahl 229, Jodzahl 104, Refraktometerzahl: nD 21° = 1,47137. Säuren. Erstarrungspunkt 35°, Schmelzpunkt 40°, Jodzahl 74, Verseifungszahl 280, Refraktometerzahl: nD = 1,45741. *Öl aus Samen von Capsicum annuum*, gelb, Ausbeute 20 %, spez. Gew. 0.92906, erstarrt bei — 9°, trocknend. Säurezahl 52, Hehner-Zahl 92, Köttstorfer-Zahl 270, Jodzahl 84,5, Refraktometerzahl: nD 21° = 1,47763. Säuren. Erstarrungspunkt 27°, Schmelzpunkt 30°, Jodzahl 66, Refraktometerzahl = 1,47830. *Öl aus Birnensamen.* Ausbeute 15 %, gelb, spez. Gew. 0,9177. Säurezahl 38, Hehner-Zahl 91, Köttstorfer-Zahl 113, Jodzahl 121, Refraktometerzahl: nD 21° = 1,47176. Säuren. Erstarrungspunkt 16°, Schmelzpunkt 25°, Jodzahl 101 (104), Verseifungszahl 196, Refraktometerzahl = 1,47078. *Öl aus Gerstensamen.* Spez. Gew. 0,94744, fest, bräunlich-gelb. Säurezahl 25, Hehner-Zahl 86, Köttstorfer-Zahl 280, Jodzahl 90. Säuren. Jodzahl 63,5, Verseifungszahl 280, Refraktometerzahl: nD 30° = 1,47450. *Öl aus Koriandersamen.* Ausbeute 5 %, spez. Gew. 0,9019, dunkel-grünbraun. Säurezahl 15,4, Hehner-Zahl 98, Köttstorfer-Zahl 63, Jodzahl 88,3, Refraktometerzahl: nD 23° = 1,46980. Säuren. Jodzahl 84,7, Verseifungszahl 255, Refraktometerzahl: 29° = 1,48729. *Fett aus Bohnen (Pulver).* Spez. Gew. 0,9570 (16°), bräunlich-grün. Säurezahl 115, Hehner-Zahl 86,9, Köttstorfer-Zahl 188, Jodzahl 82. Säuren. Jodzahl 115, Verseifungszahl 31, Refraktometerzahl: nD 26° = 1,47529. *Fett aus Roggensamen.* Spez. Gew. 0,9334, fest, gelbbraun. Säurezahl 40,6, Hehner-Zahl 88,8, Köttstorfer-Zahl 96, Jodzahl 81—88, Refraktometerzahl: nD 28° = 1,47665. Säuren. Erstarrungspunkt 34°, Schmelzpunkt 36°, Jodzahl 113, Verseifungszahl 199, Refraktometerzahl: nD 26° = 1,47107.**

Über Acacia- und Trifoliumöle; von V. Jones[2]. Der Verf. hat die Öle der Samen von *Robinia Pseudacacia, Caragena arborescens, Trifolium repens* und *T. pratense perenne* mittels Petroläthers extrahiert und untersucht mit folgenden Ergebnissen:

Öl aus den Samen von	Ausbeute %	Unverseifbares %	Säurezahl	Verseifungszahl	Säurezahl der Fettsäuren	Mittleres Mol.-Gew. d. Fettsäuren	Reichert-Meißlsche Zahl	Hehnersche Zahl	Jodzahl	Jodzahl der Fettsäuren	Acetylzahl
Rob. Pseudacac.	13,3	0,20	2,42	192,4	200,1	280,4	1,2	94,32	161,0	167,0	9,4
Carag. arboresc.	12,4	0,14	2,91	190,6	199,0	281,9	2,7	93,94	128,9	131,7	14,9
Trifol. rep. . . .	11,1	0,19	1,63	189,9	198,1	283,2	3,3	93,62	124,3	126,2	7,7
» prat. per.	11,8	0,16	1,91	189,5	197,6	283,8	3,5	93,24	119,7	122,2	8,6

1. Das Öl von Robinia Pseudacacia ist ein trocknendes Öl. Es enthält 3,7 % fester Fettsäuren von hohem Molekurlargewicht, bestehend aus Stearinsäure und Erucasäure, während die flüssigen Fettsäuren ein Gemisch aus Öelsäure, Linolsäure und Linolensäure

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 684. 2) Mitt. des k. k. techn. Gewerbe-Museums in Wien 1903, 13, 223.

bildet, in dem die Linolsäure vorherrscht. 2. Das Öl von Caragena arborescens stellt ebenfalls ein trocknendes Öl vor. Die in demselben zu 8,74 % enthaltenen festen Fettsäuren bestehen aus Palmitin-, Stearin- und Erucasäuren, die flüssigen enthalten Ölsäure und Linolsäure. 3. Das Öl von Trifolium repens gehört zu den »halbtrocknenden« Ölen. Seine festen Fettsäuren enthalten Palmitin- und Stearinsäure, die flüssigen bestehen aus Linolsäure und Ölsäure, die letztere ist vorherrschend. 4. Das Öl von Trifolium pratense perenne ist demjenigen von T. repens sehr ähnlich, es enthält nur eine größere Menge Ölsäure.

Nicht erstarrendes Baumwollsamenöl. In Amerika wird unter der Bezeichnung »Winter-Oils« in großen Mengen ein Baumwollsamenöl in den Handel gebracht, welches dadurch seiner festen Bestandteile beraubt worden ist, daß man es in großen Bassins monatelang ausfrieren läßt. Auf billigere Weise erreicht man nach Pollatschek [1]) denselben Zweck, wenn man die Eigenschaft der Glyceride der festen Fettsäuren, sich leicht zu verseifen (im Gegensatz zu der Schwerverseifbarkeit der flüssigen Fettsäureglyceride), in folgender Weise ausnutzt: Man durchschüttelt das rohe Öl mit 10 bis 14 % seines Gewichtes Natronlauge (25 %), läßt 48 Stunden ruhig stehen und zieht das über der Seife sich ansammelnde Öl klar ab. Dasselbe wird dann noch mit 50—60° warmem Salzwasser gewaschen.

Die Jodzahl des Baumwollensamenöls, des Erdnußöls und einiger anderen Öle und Fette; von J. J. A. Wijs [2]).

Über das Capochöl; von E. Durand und A. Band [3]). Dieses Öl wird aus den Samen von Eriodendron anfractuosum gewonnen und ist dem Kottonöl ähnlich. Dasselbe ist bei etwas über 30° klar und gelblich, von angenehmem Geruch und besitzt folgende Konstanten: Spez. Gewicht 0,8613, Refraktion (bei 40°) 51,3, Jodzahl 68,5, Verseifungszahl 205,0, Erstarrungspunkt des Fettes 29,6, der Fettsäuren 32°. Das Öl verhält sich dem Welmans'schen und Halphen'schen Reagens gegenüber wie Kottonöl, gibt jedoch mit Resorcin und Formaldehyd keine charakteristische Färbung.

Mitteilung über Cylicodaphnefett (Atinjak Tangkallak) und Micheliafett; von J. Sack [4]). Aus den Samen von Cylicodaphne selifera wurde das Fett durch Äther gewonnen. Verf. fand die Zusammensetzung in Übereinstimmung mit von Gorkom [5]) zu 13,4 % Triolein und 86,6 % Trilaurin. Das Fett kann demnach als vorzügliches Ausgangsmaterial zur Darstellung von Trilaurin und Laurinsäure empfohlen werden. Das aus Michelia Champaca (Magnoliaceae) zu gewinnende Micheliafett (Minjak Ajampaka) hat eine butterartige Konsistenz und dunkelbraune Farbe. Spez. Gewicht ist = 0,903, Schmelzpuunkt = 44—45°. Es besteht aus 70 % Trioleïn und 30 % Tripalmitin.

---

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 213. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 692. 3) Ann. Chim. anal. 1903, 328. 4) Pharm. Weekbl. 1903, 4 u. 103. 5) Nederl. Tjidschr. 18, 410.

Über einige unbekannte und weniger bekannte Öle: von J. J. A. Wijs [1]). *Echinopsöl* ist das fette Öl von *Echinops Ritro*, einer Komposite, die in Asien und an den Mittelmeerküsten einheimisch ist. Die Samen enthalten etwa 27,5 % eines nicht stark trocknenden Öles, das schwach gelb gefärbt ist. 2 Proben, die Greshoff zur Verfügung stellte, wurden vom Verf. mit folgenden Ergebnissen untersucht. Öl: Spezifisches Gewicht bei 20° C. 0,9285 und 0,9253, freie Säure (Ölsäure) 4,38 und 7,31 %, Verseifungszahl 189,2 und 190, Jodzahl 138,1 und 141,2, Acetylverseifungszahl 211,2, Acetylzahl 26,5, Weger'sche Sauerstoffzahl 9. Fettsäuren: Schmelzpunkt 11—12°, Säurezahl 192,3 und 192,9, mittleres Molekulargewicht 292 und 291, Jodzahl 139,1 und 143,8. Das Öl löst sich verhältnismäßig leicht in Alkohol. *Perillaöl.* Das Öl der Samen vom *Perilla ocymoides* wird in Japan zur Lack- und Firnisbereitung, zum Wasserdichtmachen von Papier und Kleidern, sowie zur Herstellung von Wachs aus den Früchten von Rhus gebraucht. Die Nüßchen sind fast kugelig, haben graue Adern und eine äußerst dünne, sehr zerbrechliche Schale. Der Ölgehalt der ungeschälten Nüßchen betrug 35,8 %. Das dunkelgelbe Öl ist weniger trocknend als Leinöl, Geruch und Geschmack erinnern an den des Leinöls. Die Konstanten sind folgende: Öl: Spezifisches Gewicht bei 20° = 0,9306, freie Säure (Ölsäure) 0,48 %, Verseifungszahl 189,6, Jodzahl 206,1. Fettsäuren: Schmelzpunkt — 5°, Säurezahl 197,7, mittleres Molekulargewicht 284, Jodzahl 210,6. *Wassermelonenöl.* Unter dem Namen Bereff oder Beraf finden sich im französischen Handel die Samen von *Cucumis Citrullus L.* Die vorliegenden Samen stammten aus Senegambien, waren gelb, flach, spitz eiförmig, 10—15 mm lang, 5—7 mm breit und 2—2,5 mm dick. Das durch Ausziehen mit Benzin erhaltene Öl war gelb, schmeckte mild und roch wenig. Öl: Spezifisches Gewicht bei 20° = 0,916, freie Säure (Ölsäure) 1,2 %, Verseifungszahl 189,7, Jodzahl 118. Fettsäuren: Schmelzpunkt 34°, Titertest nach Lewkowitsch 32°, Verseifungszahl 197,1, Säurezahl 197,1, mittleres Molekulargewicht 284,1, Jodzahl 122,7. *Teesamenöl* aus Japan gab folgende Zahlen: Öl: Spezifisches Gewicht bei 20° = 0,911, freie Säure (Ölsäure) 8,07 %, Verseifungszahl 188,3, Jodzahl 88,9. Fettsäuren: Schmelzpunkt 10—11°, Säurezahl 195,9, mittleres Molekulargewicht 286, Jodzahl 90,8. Das gelbe Öl roch eigentümlich aromatisch und schmeckte süßlich, zimtartig. *Gartenkressensamenöl.* Durch Ausziehen der Samen mittels Benzin wurden 25,2 % eines dunkel gefärbten, rötlishen Öles gewonnen, das stark nach Kresse roch; kalt gepreßt gaben die Samen ein gelbes Öl. Beide Öle gaben folgende Zahlen:

Öl.	I. extrahiert	II. gepreßt	Fettsäuren.	I.	II.
Spez. Gewicht bei 20° =	0,9221	0,9212	Schmelzpunkt	20—21°	—
Freie Säure (Ölsäure)	0,51 %	0,56 %	Säurezahl	193,4	193
Verseifungszahl	185,6	186,4	Mittleres Molekulargew.	290	291
Jodzahl	139,1	133,4	Jodzahl	144,9	137,7

Rettichöl und Senföl. Diese Öle waren von H. ter Meulen aus den Samen kalt gepreßt, das Rettichöl aus den Samen von *Raphanus sativus, var. niger.* Die Untersuchung ergab folgendes Resultat:

	Öl. Rettichöl.	Weißsenföl.	Schwarzsenföl.
Spezifisches Gewicht bei 20°	0,9124	0,9121	0,9143
Freie Säure (Ölsäure)	1,68 %	1,27 %	1,10 %
Verseifungszahl	179,4	174,6	175,8
Jodzahl	112,4	103,0	122,3
Fettsäuren:			
Säurezahl	189,5	185,8	187,1
Mittleres Molekulargewicht	296	202	300
Jodzahl	115,3	106,2	126,5

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 1903, 497.

Die Jodzahl des Sesamöles. 37 Sesamöle erster Pressung, die J. J. A. Wijs [1]) untersuchte, hatten ein spezifisches Gewicht von 0,9167—0,9210 bei 20° C. und mit Jodtrichlorid die Jodzahlen von 106,1—116,8. Die Beziehung zwischen Jodzahl und specifischem Gewicht, wie sie Verf. früher beim Leinöl nachgewiesen hat, ist auch hier ganz auffällig. Mit der Zeit, beim Älterwerden, erhöht sich das spezifische Gewicht, während die Jodzahl kleiner wird. 12 Öle zweiter Pressung hatten ein spezifisches Gewicht von 0,9181—0,9208 und eine Jodzahl von 105,2—110,3, 12 Öle dritter Pressung das spez. Gewicht 0,9188—0,9219 und eine Jodzahl von 103,9—109,8. Die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht und Jodzahl sind bei den Ölen zweiter und dritter Pressung weit weniger deutlich als bei den Ölen erster Pressung. Je schlechter die Qualität des Öles ist, desto höher ist das spezifische Gewicht bei gleicher Jodzahl. Die Beobachtung Soltsiens, daß es ihm nicht möglich war, im Handel ein von Sesamöl freies Erdnußöl zu finden, bestätigte Wijs.

Auf die zufällige aber häufige Vermengung von Erdnuß- und Sesamöl, wahrscheinlich infolge Benutzung der gleichen Pressen für beide Öle, machte Fendler [2]) aufmerksam. Auch er, wie einige andere vor ihm, machte die Erfahrung, daß das von einem Großdrogenhause bezogene Erdnußöl die Baudouin'sche Reaktion sehr stark, die Soltsiensche schwächer gab, also einen starken Prozentsatz Sesamöl enthielt, während das gleichzeitig bezogene Sesamöl nur schwache Baudouinsche und gar keine Soltsiensche Reaktion zeigte. Das als Sesamöl verkaufte Öl enthielt aber tatsächlich nur ungefähr 1% Sesamöl. Wijs hat eine Untersuchung darüber angestellt, wie weit eine Verfälschung durch Benutzung der gleichen Apparate stattfinden kann, und gefunden, daß im Anfang die Verunreinigung bei Seiherpressen 8%, bei Plattenpressen sogar 30% betragen kann. Wenn dieser Betrag auch schnell abnimmt, so wurde doch nach 4 Tagen noch eine eben bemerkbare Furfurolreaktion im Erdnußöl erhalten. Da derartige Vorkommnisse, wie sie bereits mehrfach bekannt geworden sind, die Grenze des Erlaubten überschreiten, so empfiehlt Verf., kleine zufällige Verunreinigungen des Erdnußöles mit Sesamöl bis zu 1% gelten zu lassen, größeren aber mit den gesetzlichen Handhaben entgegenzutreten. Er unterstützt deshalb den Vorschlag von Schnell, für diese Zwecke die Soltsiensche Reaktion zu benutzen, und alle Öle zu beanstanden, die mit dieser Rotfärbung ergeben.

Beitrag zur Prüfung des Oleum Gynocardiae; von Ed. Hirschsohn [3]). Die Angaben in der Literatur über das Oleum Gynocardiae sind recht spärlich und unvollkommen. Hirschsohn hat infolgedessen vier Handelsöle und drei selbstbereitete Öle untersucht und folgende Konstanten ermittelt:

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1149. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 411. 3) Pharm. Zentralh. 1903, 627.

	Säurezahl	Verseifungs-zahl	Jodzahl
Aus Samen kalt gepreßtes Öl	26,84	205,55	99,50
Aus Samen warm gepreßtes Öl	25,54	210,07	96,80
Aus Samen mit Petroläther ausgezogen	21,14	198,88	98,36
Handelsöl A	87,33	258,07	69,70
" B	34,44	95,60	33,97
" C	70,56	207,14	88,01
" D	37,60	198,40	96,38

Der Schmelzpunkt der selbst gewonnenen Öle schwankt zwischen 26 und 28° C. Die Proben A, B. und C sind verfälscht. Zur Beurteilung des Oleum Gynocardiae lassen sich nach Ansicht des Verf. sehr gut die Jodzahlen und Verseifungszahlen verwerten. Als weiteres Merkmal kann auch der Schmelzpunkt, der bei 26—29° C. liegen soll, benutzt werden und endlich die Löslichkeit in Aceton, 83 %iger Karbolsäure, 80 %iger wässeriger Chlorhydratlösung und in verflüssigter Trichloressigsäure. Aceton löst das Öl etwas trübe. 83 %ige Karbolsäure gibt mit dem Öl in gelinder Wärme eine klare Lösung, die sich auch in 24 Stunden bei Zimmertemperatur nicht ändert. 80 %ige wässerige Chloralhydratlösung löst das Öl beim gelinden Erwärmen. Trichloressigsäure 9 T., Wasser 1 T. löst das Öl beim sehr gelinden Erwärmen mit mehr oder weniger starker Gelbfärbung, die allmählich in Olivengrün mit rötlichem Schein übergeht.

Auf die giftigen Eigenschaften des chinesischen Holzöles machte Hertkorn [1]) aufmerksam. Verschiedene Vergiftungsfälle bei Fabrikarbeitern, die mit dem Holzöle zu tun hatten und es aus Unvorsichtigkeit auf wunde Hautstellen gebracht hatten, sind bekannt geworden. Das Öl verursacht sehr schwere Abszesse oder Eiterungen, die oft Monate und Jahre zur Heilung brauchen. Namentlich ist das nicht vollständig raffinierte trübe Holzöl gefährlich. Ob die giftigen Wirkungen allein den Schleimstoffen zuzuschreiben sind, oder ob dabei auch die Fettsäuren in Betracht kommen, ist unentschieden. Neuerdings soll nun auch das Holzöl zur Herstellung von Lippenpomade Verwendung finden, welches Verfahren sogar vom Kaiserl. Patentamte patentiert worden sein soll, wahrscheinlich weil auch diesem die Gefährlichkeit des Holzöles nicht bekannt war. Auf derartige Präparate müßte allerdings mit größtem Eifer gefahndet werden, um großes Unglück zu verhüten.

Einige indische Öle; von J. Lewkowitsch [2]). 1. *Pongam-Öl* aus den Bohnen der in Ostindien, Ceylon und Malakka wachsenden *Pongamia glabra (Dahlbergia arborea)* ist bei den Eingeborenen als Korung oder Kagoo-Öl bekannt. Es stellt bei 15° eine schmutziggelbe, butterartige Masse dar und besitzt einen

1) Chem.-Ztg. 1903, 635. 2) Analyst. 1903, 342; d. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 425.

bitteren Geschmack, welcher von einem Harze herrührt. 2. *Margosa-Öl* wird aus den Samen des in Indien und Birma wachsenden Baumes *Melia azedarach* gewonnen und ist als Veepa-Öl, Veppam-Fett, Neem-Öl bekannt. 3. *Ben-Öl* aus den Früchten von *Moringa pterygosperma s. oleifera*, der in Jamaica vorkommt, ist besonders interessant durch seine niedrige Jodzahl.

Analytische Konstanten	Pongam-Öl		Margosa-Öl	Ben-Öl
	a) selbst extrahiert	b. aus Indien		
Spez. Gewicht bei 40°	0,9352	0,9240	0,9023	—
„ „ „ 15°	—	0,9369	0,9142	0,9127
Verseifungszahl	178	183,1	196,9	—
Jodzahl	94,0	89,4	69.6	72,2
Reichert-Meißlsche Zahl	—	1,1	1,1	—
Unverseifbar	9,22 %	6,96 %	—	—
Refraktion	78°	70°	52°	50°
Freie Fettsäuren (als Ölsäure)	3,05 %	0,5 %	—	—

Mitteilungen über gereinigte Kokosbutter und über den Nachweis von Verfälschungen der Butter mit solcher; von Lahache[1]). Ein unter der Bezeichnung *Kokoïn* verkauftes Speisefett besaß nach H. Schlegel[2]) die Verseifungszahl 257,2, die Reichert-Meißlsche Zahl 6,9, die v. Hüblsche Jodzahl 8,2. Es war demnach Kokosfett.

Der Gehalt der Kürbiskerne an Öl ist bisher nach den Angaben von Graham[3]) zu 20 bis 25 % angenommen worden. Strauß[4]) fand, daß der Gehalt ein wesentlich höherer, nämlich etwa 37 % ist. Nach Entfernung der Schalen steigt der prozentuale Gehalt auf etwa 47 %. Bei der fabrikmäßigen Darstellung durch Pressen der im Kollergange zerkleinerten und erwärmten Kerne wurde dasselbe Resultat erhalten, wobei nach einmaliger Pressung 10 bis 11 % Öl in den Preßkuchen zurückblieb. Der Grund dafür, daß die Angabe Grahams noch nicht als falsch erkannt worden ist, liegt wohl darin, daß das Öl in Ungarn im Kleinbetriebe mit unzureichenden Mitteln hergestellt wird. Die Jodzahl wurde zu 116,5 bis 120,5 gefunden. Das Öl besitzt eine intensiv rötlich-grüne Färbung, die gegen Bleichmittel, Schwefelsäure, Chlor, Ozon und schweflige Säure sehr indifferent ist. Nach mehrmaliger Behandlung mit Natronlauge erhält man ein hellgelbes Öl, doch sind die Verluste durch Verseifung sehr groß.

(Tabelle s. folgende Seite.)

Über Lachsöl; von B. de Greiff[5]). Dieses Öl, welches in Columbien in großen Mengen produziert wird, ist klar, goldgelb,

1) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1903, 338; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904. II 432. 2) Chem.-Ztg. 1903, 770. 3) Dies. Ber. 1901, 511. 4) Chem.-Ztg. 1903, 527. 5) Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr. 1903, 223.

Kernanalysen:	Wasser	Asche	Fette	Rohprotein	Stickstofffreie Stoffe
Kerne mit Schalen	8,10	4.76	36,60	30,19	20,35
Kerne entschält	7.08	4,46	47,43	28,00	13,03
Preßkuchen	11,14	6,77	10,97	37.95	30,17

hat einen milden Fischgeruch und besitzt einen für ein Fischöl angenehmen Geschmack. Das spez. Gewicht ist bei 15° C. = 0,9259; Verseifungszahl = 182,8, Reichert-Meißlsche Zahl = 0,55, Hehnersche Zahl = 95,02, Jodzahl = 161,42, Jodzahl der flüssigen Fettsäuren = 197,4, Unverseifbares = 4,4 %, Säurezahl = 4,98.

Bleichen von Leinöl und Mohnöl in kleinem Maßstabe. Man schüttelt 2,5 kg Öl in einem Glaskolben mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1,25 l Wasser, läßt 24 Stunden in der Wärme stehen und gibt dann 75 g gepulvertes Natriumsulfit hinzu. Nach dem Lösen des letzteren fügt man 100 g rohe Salzsäure hinzu. Nun rührt man tüchtig um, und wenn die Masse, die zuvor braun war, eine hellere Farbe angenommen hat, wäscht man sie mit Wasser, welchem man feingepulverte Kreide hinzugefügt hat, so lange, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert. Zuletzt filtriert man durch entwässertes Glaubersalz [1]).

Zur Untersuchung und Beurteilung des Leinöls; von B. Sjollema [2]). Verf. hat den Wert der Auskristallisation, der Refraktometerzahl und der Jodzahl bei der Wertbestimmung des Leinöls zu ermitteln gesucht und dabei festgestellt, daß das Auskristallisieren des Öls eine Gewähr für die Reinheit desselben nicht bietet. Nach dem D. A.-B. IV soll das Leinöl zwar bei —20° noch flüssig sein, ob es aber auch noch klar sein soll, ist nicht gesagt. Wahrscheinlich nicht, denn wie Sjollema gezeigt hat, kommt nicht selten Leinöl im Handel vor, welches einige, zuweilen viele Prozente freie Fettsäuren enthält. Bei solchem Leinöl kann bei Abkühlung bis 0° C. schon Kristallisierung eintreten. Ein zweiter Grund, warum das Abkühlen des Leinöls in manchen Fällen kein geeignetes Verfahren zur Ermittlung der Reinheit ist, liegt darin, daß die verschiedenen Leinölsorten nicht bei derselben Temperatur trübe werden bezw. Kristallisation zeigen. Dagegen hat die Bestimmung der Refraktometerzahl, die im Arzneibuch nicht vorgesehen ist, für die Beurteilung der Reinheit eines Leinöls den größten Wert. Die Refraktometerzahlen von Mineralöl und die von Harzöl sind höher als die von Leinöl; die von fast allen anderen Pflanzen- und von Tierfetten dagegen sind niedriger.

1) Bayr. Industrie- u. Gewerbebl. 1903, 329. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1903, 631.

Durch Zusatz von Mineralöl und Pflanzenfett kann also eine richtige Refraktometerzahl erhalten werden. Um in solchen Fällen durch die Untersuchung mit dem Refraktometer vollkommene Gewißheit zu erhalten, ob ein Leinöl verfälscht ist oder nicht, hat man also zu untersuchen, ob das Fett gänzlich oder nahezu gänzlich verseifbar ist. Um dieses nachzuweisen, verseift man das Öl mit alkoholischem Kali und löst die Seife alsbald in Wasser auf. Bei Leinöl ist diese Lösung immer klar. Nächst der Refraktometerzahl gibt die Jodzahl die besten Anhaltspunkte für die Untersuchung eines Leinöls, doch ist wegen der Empfindlichkeit der Jodzahlbestimmung nach v. Hübl und Wijs bezw. wegen der großen Differenzen, welche zwischen den nach diesen beiden Autoren erhaltenen Jodzahlen bestehen, die Bestimmung der Refraktometerzahl als erstes und sicherstes Kriterium für die Reinheit des Leinöls zu empfehlen. Sjollema fand im Mittel bei 16 verschiedenen, reinen Leinölsorten die Refraktometerzahl bei 15° C. und Natriumlicht zwischen 87,0 und 90,0, die Jodzahl nach v. Hübl zu 164,0—185,0, nach Wijs zu 177,6—198,1.

Die Prüfung des Leinöls auf Harzöl; von L. van Itallie[1]. Falls nicht gleichzeitig eine Fälschung mit Mineralöl stattgefunden hat, läßt sich nach Verf. die Fälschung mit Harzöl schon aus dem spez. Gewichte feststellen, da die Grenzen für Leinöl zwischen 0,9305 und 0,9352 schwanken und die spez. Gewichte für Harzöl über 0,960 gelegen sind. Auch die Refraktometerzahl gibt gute Anhaltspunkte, wenn man als Maximalzahl 84,5 annimmt. Alsdann empfiehlt Verf. die Emulsionsprobe, welche bereits früher von E. Dieterich vorgeschlagen wurde. Die Mischung mit dem gleichen Volumen Kalkwasser muß aber gleich nach der Darstellung beobachtet werden. Harzölhaltige Leinöle geben mit Kalkwasser keine oder nur sehr unvollkommene Emulsionen. Verf. bemerkt [illegible], daß Leinöl, welches 10% Harzöl enthält, mit Kalkwass[illegible] zur [illegible]ulsion gebracht werden kann, wenn man die Mis[illegible] [illegible]n warmes Wasser stellt und bis zur Abkühlun[illegible] [illegible]t.

[illegible]s *Schleims von Leinöl;* von Gustave W. [illegible] [illegible]epreßtes oder nicht genügend abgesetztes [illegible]t, scheidet eine gelatinöse, etwas dunk[illegible]nende Masse ab; dieser Vorgang wird [illegible] Brechen (breaking) bezeichnet. 2500 g [illegible]eratur gebracht, nach dem Erkalten fil[illegible]erstopfende Niederschlag in einem Glas[illegible]durch Dekantieren gewaschen. Zuletzt [illegible]and von 6,93 g, entsprechend 0,277 p. c. [illegible] Er enthielt 47,79 p. c. Asche gleich [illegible]hen Öles. Das abfiltrierte Öl hatte nur [illegible]039 p. c. Die Analyse der Asche des

[illegible] 106. 2) Journ. Amer. [illegible]
[illegible] d. Pharm. Ztg. 1903, 814 [illegible]

Schleims ergab: $CaO = 20{,}96$; $MgO = 18{,}54$; $P_2O_5 = 59{,}85$; SO_3 = Spuren. Das Phosphorsäureanhydrid ist im Überschuß vorhanden, wenn die Verbindung mit der Base als Orthophosphat angenommen wird. Es scheint tatsächlich, daß der Sauerstoff des Phosphorsäureanhydrids zu dem Sauerstoff der Basen, im Verhältnis von 5 zu 2, sehr nahe kommt, was zu einem Pyrophosphat verlangt wird. Es wurden eine Anzahl Aschenbestimmungen von Öl gemacht und die Asche einer Probe analysiert; auch hier war die Phosphorsäure im Überschuß zur Base und meist in der Pyroform vorhanden. Um den Ursprung der Bestandteile der Leinölasche zu erkennen, wurden Analysen von den Aschen amerikanischer Flachssamen und Flachssamenkuchen gemacht, deren Resultate in der Hauptsache Bekanntes bestätigten. Nimmt man das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff in den Basen und dem Sauerstoff des Phosphorsäureanhydrids in einem Orthophosphat als 3 zu 5 an, so sind hier die Basen im Überschuß. Es muß hier bemerkt werden, daß Phosphorsäure, Kalk und Magnesia zu einem gewissen Grad, Kalium dagegen, die Hauptbase, nur sehr wenig von dem Öl gelöst werden. Bezüglich der Anwesenheit von Albuminoiden in Leinöl fanden Verff. durch Experimente folgendes: Die Bestimmung von Stickstoff in einer Leinölprobe ergab weniger als 0,01 p. c. und dieselbe Probe enthielt 0,4 p. c. Phosphor. Dieses würde im relativen Sinne beweisen, daß die vorhandenen Phosphate beträchtlich größer wären, als die stickstoffhaltige Materie. Eine Prüfung eines Teiles des extrahierten Schleims auf Stickstoff ergab, daß etwas, obwohl weniger als 1 p. c. des Schleims, gegenwärtig war; der Phosphor anderseits betrug 9,60 p. c. des Schleims. Dieser als P_2O_5 berechnet wären 57 p. c. der Schleimasche. Es würde ungerechtfertigt erscheinen, den im Leinöl vorhandenen Phosphor als Lecithin zu berechnen, mit Rücksicht auf den hohen Prozentsatz von Basen. Da Albuminoide bei einer niederen Temperatur im Vergleich zu der Berechnungstemperatur des Leinöls gerinnen, ist jede Annahme, daß Albuminoide vorhanden sind, unrichtig. Die Hauptursache des Brechens des Leinöls sind wohl die vorhandenen Kalk- und Magnesiumphosphate, obgleich deren Gegenwart in dem Öl nicht veranlaßt sein mag durch eine Verbindung zwischen ihnen und etwas organischer Base oder Basen.

Darstellung eines Ersatzes für Leinöl. Man erhitzt Fichtenharz, Kolophonium und dergleichen mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die Mischung aufhört zu schäumen, und verdünnt das im wesentlichen aus Sulfosäuren der Abietinsäure bestehende Reaktionsprodukt in geeigneten Verhältnissen mit raffiniertem Mineralöl, z. B. Leuchtöl. Beispielsweise werden 1450 kg Fichtenharz oder Kolophonium mit 116 kg konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und später mit 2700 l raffinierten Mineralöles verdünnt. (D. R.-P. 141258 von W. A. Smith in Cleveland, V. St. A.[1]).

Leinölfirnisse werden fast ausschließlich mit Mineral- oder Harzöl verfälscht. Wie E. v. Neander[2]) zeigt, bewirkt sowohl ein Mineral-, als auch ein Harzölzusatz eine Erhöhung der Refraktometeranzeige, und zwar bewirkt bei gleicher Menge Harzöl eine dreimal größere Erhöhung als

1) Pharm. Ztg. 1903, 387. 2) Chem.-Ztg. 1903, 52.

Mineralöl. Die Herkunft der fremden Öle, d. h. ihre Verschiedenheit in bezug auf Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Harzgehalt etc., scheint keine wesentliche Rolle bei der Erhöhung der Refraktometeranzeige zu spielen. Die Refraktometerzahl reiner Leinölfirnisse bei 25° schwankte zwischen 87 und 88 (grüne Grenzlinie) bezw. 89 und 90 (schwarze Grenzlinie). Außer der Refraktometerzahl ist auch die Verseifungszahl zu bestimmen, die zwischen 190 und 195 schwankt. Eine wenig erniedrigte Verseifungszahl zeigt bei relativ hoher Refraktometerzahl einen Zusatz von Harzöl an, während eine stark erniedrigte Verseifungszahl bei derselben Refraktometerzahl auf einen Zusatz von Mineralöl schließen läßt.

Phytosterin in Maisöl. Der Alkohol des Maisöles soll nach Hoppe-Seyler und Hopkins Cholesterin sein, nach den Untersuchungen von Gill und Tufts [1]) ist es aber dieselbe Verbindung, die im Roggen und Weizen vorhanden und von Busián »Sitosterin« genannt worden ist, und die mit dem allgemein als »Phytosterin« bezeichneten Alkohole identisch zu sein scheint. Sie geben folgende Schmelzpunkte an: Sitosterin aus Maisöl: 138° C., Sitosterinacetat: 127,1° C., Sitosterinbenzoat: 142—142,5° C., Sitosterinpropionat: 108,4° C.

Auf dem Vorkommen von *Sitosterin im Maisöl* begründeten Gill und Tufts [2]) ein Verfahren zum Nachweis des Maisöls in anderen Ölen. Verff. verfahren folgendermaßen: 50 g des zu untersuchenden Öles werden am Rückflußkühler mit 100 ccm 95 %igem Alkohol extrahiert. Das alkoholische Extrakt wird zur Verseifung 15 Minuten lang mit 75 ccm alkoholischer $1/2$ N-Kalilauge gekocht, verdunstet und der Rückstand in 40—50 ccm Wasser gelöst. Die kalte Seifenlösung wird mit 75 ccm Äther und 3 ccm Alkohol ausgeschüttelt, der Auszug dreimal mit Wasser gewaschen und verdunstet. Die erhaltenen Kristalle werden ohne weitere Reinigung durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert und aus 95 %igem Alkohol fractioniert auskristallisiert. Auf diese Weise wurden bei sitosterinhaltigen Ölen Kristalle vom Schmelzpunkte 126—127° erhalten.

Zur Prüfung von Mandelöl auf Pfirsichkernöl eignet sich nach A. Chwolles [3]) die von Kreis [4]) seinerzeit angegebene Reaktion auf Pfirsichkernöl. Überschichtet man konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 mit dem gleichen Volumen Pfirsichkernöl und hierauf mit ebenso viel einer 0,1 %igen ätherischen Phloroglucinlösung und schüttelt kräftig durch, so färbt sich das Gemisch intensiv himbeerrot mit einem Stich ins Violette. Mandelöl gibt unter denselben Bedingungen eine nur schwache rosarote Färbung. Man kann auf diese Weise noch einen Gehalt von 10 p. c. Pfirsichkernöl im Mandelöl nachweisen, namentlich wenn man gleichzeitig dieselbe Reaktion mit reinem Mandelöle ausführt. Mit steigendem Gehalte an Pfirsichkernöl steigt die Intensität der Färbung, sodaß man die Färbung eines 10 p. c. Pfirsichkernöls enthaltenden Mandelöles von einem 15 p. c. enthaltenden sehr wohl unterscheiden kann.

---

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 112. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 254. 3) Chem.-Ztg. 1903, 33. 4) Dies. Bericht 1902, 539.

Über Mandelöl und verwandte Öle. J. Lewkowitsch[1]) machte darauf aufmerksam, daß die übliche Bestimmung der physikalischen und chemischen Konstanten zur Unterscheidung von Mandel-, Aprikosen- und Pfirsichkernöl nicht ausreicht, daß man vielmehr zu gewissen Farbenreaktionen seine Zuflucht nehmen müsse. Eine Mischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser gibt mit Mandelöl keine Färbung, während Aprikosen und Pfirsichkernöl eine Rotfärbung liefern. Auf Zusatz einer ätherischen Phloroglucinlösung und Zufügen von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 liefert ein Gemisch aus Pfirsichkern- und Mandelöl eine hellrote Farbe, während Mandelöl für sich keine Färbung gibt.

Matadoröl. Unter dem Namen »Matadoröl« wird das fette Öl der Kümmel- und Anisfrüchte in den Handel gebracht und zur Fabrikation von grüner Seife von tief dunkler Färbung, von grüner Naturkern-Elaïn-Seife und von sogenannten Hanfölseifen empfohlen. Das Matadoröl hat die Verseifungszahl 228,05 (220,05) und enthält Chlorophyll. Es verseift sich wie Olivenöl, und hat den Vorzug vor den künstlich geruchlos gemachten Transorten, Sesam-, Sonnenblumen-, Erdnuß-, Holz-, Maisöl usw., daß es zwar an und für sich nicht geruchlos ist, aber geruchlose Seifen gibt, wesentlich billiger als die genannten Öle ist und sich vollständig verseift[2]).

Sesamölhaltiges Mohnöl hat Utz[3]) im Handel gefunden, und zwar enthielten einzelne Proben bis zu 40 % Sesamöl. Er erhielt sowohl die Baudouinsche als auch die Soltsiensche Reaktion mehr oder weniger stark. Es war nicht möglich, im Handel ein wirklich reines Mohnöl zu erhalten, was seinen Grund darin hat, daß die beiden Öle hintereinander in derselben Presse gepreßt werden. Derartig hohe Gehalte an Sesamöl können aber nicht mehr als Verunreinigung außer Acht bleiben. Daß aber diese Mischung der beiden Öle nichts außergewöhnliches ist, kann man schon daraus ersehen, daß im Benedikt-Ulzer als Jodzahl des Mohnöles 133,7 bis 143,3 angegeben wird, während Verf. in selbst extrahierten Ölen 153,48 bis 157,52 fand. Die Refraktion des reinen Mohnöles ist 1,4772 bis 1,4774 (78,1 bis 78,4 des Butterrefraktometers), die des reinen Sesamöles 1,4742 (73,0), während Handelsmohnöle 1,4764 (76,7) zeigten. Reines Mohnöl ist inaktiv, während Handelsöle 0,25° rechts drehten, Sesamöl + 0,8 bis + 1,6. Schließlich machte Verf. noch darauf aufmerksam, daß die im Benedikt-Ulzer angegebene Behrenssche Reaktion mit Salpeterschwefelsäure unzuverlässig ist, da verschiedene Farben entstehen und schließlich auch Sesamöl und andere Öle sich ziegelrot färben. Auch Fr. Schwarz[4]) und H. Schlegel[5]) beobachteten das Vorkommen von reichlichen Mengen von Sesamöl im Mohnöl. Nach Mitteilungen aus der betreffenden Industrie wird das Mohnöl durch Beimischung von Sesam geschmacklich verbessert.

Zum Nachweis fremder Öle im Olivenöl. Kritische Be-

---

1) d. Apoth.-Ztg. 1904, 80. 2) Seifenfabrikant, 1903, 579. 3) Chem.-Ztg. 1903, 1176. 4) Jahresbericht des chem. Unters.-Amt Hannover, 1902, 25. 5) Ber. d. städt. Unters.-Anst. Nürnberg 1903, 18.

merkungen zu den üblichen Untersuchungsverfahren; von Tambon[1]).

Über marokkanisches Olivenöl; von C. Ahrens und P. Hett[2]).

Olivenöl und seine Ersatzmittel; von L. M. Tolmann und L. S. Munson[3]). Verff. haben eine Anzahl kalifornischer und italienischer Olivenöle von authentischer Herkunft, sowie einige der gebräuchlichsten Surrogate des Olivenöles, ferner von festen Fetten Kokosnußöl, Palmöl und Schweinefett mit folgendem Ergebnis untersucht.

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Kommt Cholesterin im Olivenöl vor?; von A. H. Gill und Ch. G. Tufts[4]). Verff. isolierten aus authentisch reinem Olivenöl einen Alkohol, der mehr dem Phytosterin aus Baumwollensamenöl glich als dem Sitosterin aus Maisöl. Eine genaue Identifizierung wird dadurch erschwert, die mit dem Namen Phytosterin bezeichneten Alkohole aus verschiedenen Ölen nicht untereinander identisch sind. Auf jedem Fall liegt aber in dem Alkohol des Olivenöls kein Cholesterin vor.

Eine Modifikation der Babcock-Blasdaleschen Viskositätsbestimmung für Olivenöl; von H. Abraham[5]).

Zur Kenntnis der Früchte von Elaeïs guineensis und der daraus gewonnenen Öle des Palmöles und des Palmkernöles; von G. Fendler[6]). Verf. hat die Früchte von 4 in Togo vorkommenden Elaeïs-Varietäten untersucht. Die Untersuchung ergab folgendes:

	I	II	III	IV
Bezeichnung der Varietäten:	De	De de bakui	Se de	Afa de
Das Fruchtfleisch enthielt:				
Öl	66,5	58,5	59,2	62,9 %
Feuchtigkeit	5,3	5,7	6,9	5,6 %
Rückstände	28,2	35,8	33,9	31,5 %
Die Kerne enthielten:				
Öl	43,7	49,1	49,2	45,5 %
Feuchtigkeit	8,2	6,5	5,9	6,5 %
Rückstände	48,1	44,4	44,9	48,0 %
Konstanten des Palmöls:				
Schmelzpunkt	42°	43°	41°	35°
Erstarrungspunkt	38°	39°	37°	31°
Verseifungszahl	205,52	203,78	201,9	200,8
Säuregrad	191,7	195,3	196,4	202,8
Freie Säure (Ölsäure)	54,06	55,07	55,38	57,18 %
Reichert-Meißlsche Zahl . . .	0,857	0,742	1,87	0,90
Jodzahl	53,38	53,18	57,44	55,68

1) Rev. intern. falsific. 1903, 129; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II 434. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 284. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 954; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 420. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 498. 5) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 968; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 419. 6) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 115.

Bezeichnung der Öle	Spez. Gewicht 15 °/₀	Butterrefraktometer Grade bei 15,5°	Brechungsindex 15,5°	Maumené-Zahl	Spez. Reaktionstemperatur	Jodzahl des Öles	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Verseifungszahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren °C.	Feste Fettsäuren %	Freie Fettsäuren (als Ölsäuren) %
Kalifornische Olivenöle (38 Proben) Mittel	0,9168	68,2	1,4711	46,8	101,6	85,1	92,8	190,6	22,5	—	0,85
Kalifornische Olivenöle (38 Proben) Höchst	0,9180	69,2	1,4718	52,1	109,7	89,9	99,6	194,6	31,0	12,96	3,51
Kalifornische Olivenöle (38 Proben) Niedrigst	0,9162	66,9	1,4703	38,0	94,5	78,5	88,9	189,3	19,2	2,02	0,20
Italienische Olivenöle 18 Proben Mittel	0,9163	67,8	1,4709	44,9	99,1	81,5	94,0	—	25,4	—	1,11
Italienische Olivenöle 18 Proben Höchst	0,9180	68,5	1,4713	49,1	104,7	86,1	98,4	192,0	29,3	17,72	2,79
Italienische Olivenöle 18 Proben Niedrigst	0,9155	67,3	1,4703	39,6	95,6	79,2	89,8	189,6	21,6	5,01	0,57
Kokosnußöl	0,9259	49,1	1,4587	21,0	44,0	8,6	31,9	259,5	25,2	65,90	0,11
Palmöl	0,9128	—	—	—	—	53,0	99,0	201,0	49,2	—	19,53
Schweinefett	0,9148	67,4	1,4706	47,8	106,2	75,0	94,0	195,7	33,2	18,90	0,75
Rüböl	0,9143	74,3	1,4749	54,9	152,5	92,7	101,5	174,7	21,9	1,02	0,63
Arachisöl	0,9186	70,0	1,4723	46,5	129,1	87,8	—	191,8	34,3	—	0,40
Mandelöl	0,9186	70,9	1,4728	45,3	117,6	96,2	—	192,5	23,2	—	0,48
Öl des schwarzen Senfs	0,9170	76,5	1,4762	68,2	189,4	105,8	—	176,0	21,5	4,05	0,38
Öl des braunen Senfs	0,9184	76,2	1,4760	77,6	165,4	110,4	114,2	178,5	20,6	1,06	0,48
Öl des gelben Senfs	0,9147	74,5	1,4750	61,4	180,9	98,4	103,1	173,0	21,0	—	0,13
Sonnenblumenöl	0,9201	72,7	1,4739	—	—	108,3	113,8	192,3	21,0	3,67	0,18
Maisöl	0,9253	77,5	1,4768	89,2	190,2	123,3	134,5	189,9	21,6	7,44	3,65
Baumwollsaatöl	0,9236	75,6	1,4757	67,1	174,3	110,9	—	198,5	38,0	—	2,17
Mohnöl	0,9244	77,8	1,4770	75,8	213,0	134,9	142,0	193,8	25,8	6,67	0,90
Leinsamenöl	0,9318	88,8	1,4881	—	—	179,5	—	191,7	19,2	3,88	0,40

Bezeichnung der Varietäten:	I De	II De de bakui	III Se de	IV Afa de
Konstanten des Palmkernöls:				
Schmelzpunkt	30°	28,5°	29°	28°
Erstarrungspunkt	23°	24°	23°	24°
Verseifungszahl	248,77	249,39	250,00	246,31
Säuregrad	18,2	13,2	12,6	11,7
Freie Säure (Ölsäure)	4,13	3,72	3,55	3,19 %
Reichert-Meißlsche Zahl	5,85	6,34	6,22	6,82
Jodzahl	14,9	16,8	15,6	15,4.

Beitrag zur Untersuchung des chinesischen Pflanzentalgs; von C. E. Zay und G. Musciacco[1]). Der bei der optischen Prüfung inaktive, danach von Stillingiaöl freie Pflanzentalg zeigte bei der Untersuchung folgende Konstanten: Spez. Gewicht bei 15° = 0,9816, Refraktometergrad bei 50° = 38°, Schmelzpunkt = 52,5°, Erstarrungspunkt = 37,7°, Schmelzpunkt der Fettsäuren = 55°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren = 53°, Säurezahl = 22,5, Verseifungszahl = 231, Hüblsche Jodzahl = 19,0, Gesamtfettsäuren = 95,3 %. Mittleres Molekulargewicht: der unlöslichen Fettsäuren = 231,4, der löslichen und flüchtigen Fettsäuren = 132,8.

Zur Kenntnis der Chemie des Reisöls; von C. A. Browne jr.[2]). Das Reisöl, aus Reiskleie dargestellt, fängt bei 24° zu schmelzen an, wird aber nicht durchsichtig unter 47°. Seine Säurezahl ist ziemlich hoch und entspricht 83,5 % freier Oleïnsäure. Frisch dargestellte Reiskleie wird bald ranzig und kann deshalb nicht als zweckmäßiges Viehfutter gelten. Diese Zersetzung des Reisöls beruht einesteils auf Luftoxydation, zum größten Teil jedoch auf der Einwirkung von Lipase. Das, um etwaige vorhandene Enzyme zu zerstören, auf 90° erhitzte Reisöl zeigte nach einem Monat weniger als ein Viertel der freien Säure des nicht erhitzten Öls. Bei Verdauungsversuchen mit Reiskleie an Stieren wurde bemerkt, daß das Öl aus den Fäces ein höheres Molekulargewicht und entsprechend andere physikalische Konstanten besitzt als das Reisöl. Das Reisöl ist ein Gemisch der Glyzeride niedriger und hoher molekularer Fettsäuren. Bei der Verdauung werden hauptsächlich die Öle mit niederem Molekulargewicht absorbiert.

Konstante	Öl aus Reiskleie	Öl der Fäces nach Reiskleiefütterung
Spezifisches Gewicht	0,8907	—
Schmelzpunkt	24°	58°
Säurezahl	166,2	144,2
Verseifungszahl	193,5	176,0
Ätherzahl	27,3	31,8
Jodzahl	91,65	27,08
Mittel, Molekulargewicht unlöslicher Fettsäuren	289,3	320,2
Schmelzpunkt unlöslicher Fettsäuren	36°	60°

1) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 169.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 25, 949; d. Biochem. Centralbl. 1903.

Reaktion auf Sesamöl und Lebertran. Nach P. Ciupercesco[1]) mischt man 4 ccm Öl mit 8 ccm einer erkalteten Mischung, bestehend aus 9 ccm Wasser und 15 ccm reiner Schwefelsäure (1,84 spez. Gewicht) und fügt 3 ccm reine Salpetersäure (1,37 spez. Gewicht) hinzu. Die Mischung wird 30 Sekunden lang stark geschüttelt. Bei Gegenwart von Sesamöl nimmt die Mischung eine 1 Minute lang bestehenbleibende, wiesengrüne Färbung an. Olivenöl gibt keine Farbenreaktion und entfärbt sich auch nicht. Baumwollsamenöl gibt eine braungelbe Färbung, und nach der Trennung ist die Säure völlig farblos und hell. Lebertran gibt mit dem gleichen Reagens eine kirschrote Färbung, die langsam in eine wachsgelbe übergeht.

Zur Kenntnis des Sesamöles; von H. Kreis[2]). Verf. gelang es, in Sesamöl ein Phenol nachzuweisen. Einige Sorten Sesamöl geben nämlich beim Vermischen mit einer wässrigen Emulsion von Diazonaphtionsäure und nachherigem Alkalizusatz einen Azofarbstoff, andere Sorten geben diese Reaktion aber erst, wenn das Phenol durch kurzes Kochen mit 10 %iger Schwefelsäure oder Schütteln mit rauchender Salzsäure in der Kälte frei gemacht ist. Das Phenol, für das Verf. den Namen *Sesamol* vorschlägt, läßt sich durch Wasser oder Alkohol ausschütteln, es ist aus Sesamöl bei der Destillation mit Wasserdampf nicht flüchtig, wird es aber nach Verseifung und Ansäuerung mit verd. Schwefelsäure. *Eine neue Farbenreaktion des Sesamöles* ist folgende: In einem Reagensglase schüttelt man 5 ccm Sesamöl, 5 ccm Schwefelsäure (75 %ig) und 0,3 % Wasserstoffsuperoxyd (2—3 %ig). Nach kurzer Zeit tritt eine olivengrüne Färbung ein und beim Verdünnen mit Wasser wird die Säure hellgelb mit grüner Fluorescenz. Die Reaktion tritt noch in Gemischen, welche 5 % Sesamöl enthalten, deutlich ein. Olivenöl, Cottonöl, Arachisöl, Mohnöl, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Leinöl und Ricinusöl geben mit dem Reagens keine irgendwie bemerkenswerten Färbungen. Die Reaktion hat einige Ähnlichkeit mit der Vanadinsäure-Schwefelsäure-Reaktion von Bellier.

Über Sprottenöl; von Henseval[3]). Zur Herstellung des Sprottenöles werden die Sprotten mit direktem Dampfe gekocht, der dadurch entstehende Brei wird in Säcke gefüllt und heiß bei 150 Atmosphären Druck ausgepreßt. Die Trennung von Öl und Wasser geschieht möglichst schnell bei 60—70° mittels eines besonderen Apparates, oder man salzt das Öl aus. Das unter dem Öl stehende Wasser enthält alle löslichen Bestandteile der Fische einschließlich Albumin. Das Öl wird auf 0° gekühlt erhalten, und während 1—2monatiger Ruhe desselben kristallisiert das sog. Stearin aus. Das abfiltrierte Öl wird in gefüllten, hermetisch verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, da es leicht oxydierbar ist. Das Öl geht in die Gerbereien. Der mittlere Ölgehalt schwankt zwischen 12 und 15 %.

---

1) Bulet. Asociat. Farmac. 1903, 5; d. Pharm. Centralh. 1903, 915.
2) Chem.-Ztg. 1903, 1030.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 995, 1087.

des Sprottengewichts. Die Preßrückstände werden getrocknet und vermahlen und liefern einen Guano mit 8—10,4 % Stickstoff und 3—5,3 % Phosphorsäure. Dichte des Öls bei 15° = 0,9274; freie Säure (als Ölsäure) = 3,28 %, unlösliche Fettsäuren 95,1 %, flüchtige Fettsäuren 0,28 %, Unverseifbares 1,36 %, Glyzerin 10,48 %, Säurezahl 6,885, Verseifungszahl 194,2. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei 27,1°, der Erstarrungspunkt bei 25,4°, Verseifungszahl = 200,8, Jodzahl = 147,6. Der Geruch des Sprottenöls, des Lebertrans, sowie wohl auch aller Fischöle ist nach L. Servais auf Stoffe von Aldehydcharakter zurückzuführen, welche durch Oxydation von Glyzeriden ungesättigter Fettsäuren entstehen sollen. Ein desodorisierter Tran müßte daher an der Luft den Trangeruch wieder annehmen, da diese Glyzeride die Hauptmasse genannter Öle ausmachen.

Zur Bestimmung von Mineralölen in Terpentinöl ist unzweifelhaft die Burtonsche Methode die brauchbarste. H. Herzfeld[1]) benutzt hierzu einen besonderen kleinen Apparat. Zu 10 ccm Terpentinöl, die sich im unteren Gefäß desselben befinden, läßt man aus dem oberen Zylinder 15 ccm rauchende Salpetersäure unter Umschütteln zutropfen. Der das Gefäß umgebende Mantel wird mit kaltem fließenden Wasser umspült, jedoch nicht zu stark gekühlt. Nach Beendigung der Mischung läßt man die Flüssigkeit in den oberen Zylinder fließen, dreht den Hahn zu und liest das nun ausgeschiedene Mineralöl direkt ab. Will man es wägen, so wäscht man es erst mehrere Male mit wenigen Kubikzentimetern rauchender Salpetersäure und dann mit kaltem Wasser. Da auch die Mineralöle durch die Säure ein wenig oxydiert werden, so findet man nach dieser Methode aber immer nur annähernd die vorhanden gewesene Menge derselben.

Traubenkernöl. Zur Gewinnung desselben werden die Kerne aus den Trestern reinlich ausgeschieden, gut getrocknet und fein vermahlen. Hierauf wird unter Zugabe von 10—12 % Wasser einmal kalt, dann nochmals mit bis 25 % Wasser heiß gepreßt. Die Ölausbeute hängt von der Sorte der Traubenkerne ab. Die Kerne dunkler italienischer Trauben enthielten im Trockenzustande 16,8 % Öl; in den Preßkuchen, welche ein besonders für Schafe gesuchtes Futtermittel sind, hier und da auch von armer Bevölkerung zur Herstellung eines teeartigen Aufgusses verwendet werden, waren 8,5 % Öl neben 15,9 % Wasser verblieben. Die Eigenschaften des Öles sind bekannt. Schon im Jahre 1770 wurde dasselbe in Bergamo gewonnen, gelangte aber bis heute zu keiner praktischen Bedeutung[2]).

Öl aus Wassermelonensamen unterzogen S. Wainarowskaja und S. Naumova[3]) einer Untersuchung. Aus Wassermelonensamen läßt sich durch Extraktion mit Petroläther etwa 21 % Öl gewinnen, welches bei —20° zu einer breiartigen Masse erstarrt.

1) Chem. Centralbl. 1903, I, 258. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 1087. 3) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 1902, 695.

Das spez. Gewicht ist bei 15° C. = 0,925, die Hüblsche Jodzahl = 111,5, die Hehnersche Zahl = 96,1, die Verseifungszahl = 198, die Reichert-Meißlsche Zahl = 0,4 und die Maumenésche Zahl = 50,4. Das Wassermelonensamenöl ist zu der Gruppe der schwach trocknenden Öle zu zählen.

Über Abfallprodukte als Schweinefutter und Untersuchung des Speckes. Klein [1]) stellte Vergleiche an erstens mit Fischfuttermehl, das aus getrockneten und gemahlenen, vom Tran befreiten Seefischen hergestellt wird und am besten direkt von der Deutschen Seefischerei-Gesellschaft »Germania« zu Alt-Pillau bezogen wird; zweitens mit Milchmelassefutter, bestehend aus den Eiweißstoffen der Magermilch und Melasse, die durch Zusatz von Erdnuß- oder Palmkernmehl in eine feste Form umgewandelt sind; drittens mit Peptonfutter, hergestellt vom Berliner Zentral-Viehhof und aus den Magenbestandteilen und Blutabfällen von Schlachttieren bestehend, die wahrscheinlich durch Häckselzusatz in feste Form gebracht sind; viertens wurde Magermilch mit Gerste zum Vergleich mit 1—3 verfüttert. Die Versuche dauerten ausschließlich der zur Angewöhnung der Tiere an das Futter nötigen Vorperiode 19 Wochen und wurden je mit einem jungen weiblichen und einem männlichen Tier für jedes der genannten Futtermittel vorgenommen. Der Vergleich des Lebendgewichts bei der Schlachtung ergab, daß die 1—3 genannten Futtermittel bei fast gleicher Leistung im Preise wesentlich niedriger zu stehen kommen, als die Gerste und Magermilch. Das Resultat war durchgängig gut und zeigte weder Fleisch noch Speck der mit Fischfuttermehl gefütterten Tiere irgend welchen Beigeschmack. Einige Beachtung verdienen die Untersuchungen des Speckes der geschlachteten Tiere. Es konnte festgestellt werden, daß stets mit der höheren Refraktometerzahl des untersuchten Fettes auch eine höhere Jodzahl einhergeht — eine schon bekannte Erscheinung —, während umgekehrt der Schmelzpunkt um so niedriger ist, je höher diese beiden Zahlen sind; diese Tatsache ist auf den wechselnden Gehalt an Ölen zurückzuführen. Ob der Speck mehr oder weniger solcher Öle enthält, erwies sich indessen weniger vom Futter, als vielmehr von individuellen Verschiedenheiten der Tiere abhängig. Zwei Tiere wurden erst 4 Wochen später geschlachtet, bei ihnen konnte man in der dicken Speckschicht deutlich drei Schichten unterscheiden, eine wasserreiche Schwartenzone (Schmelzpunkt des Speckes um 43°), eine Mittelzone (Schmelzpunkt um 46°), eine Fleischzone (Schmelzpunkt ungefähr 47°). Der Speck vom Rücken hatte eine andere Beschaffenheit, wie der der Keule, der weicher als der Rückenspeck war; infolge höheren Ölgehalts wies ersterer eine höhere Jodzahl und niedrigeren Schmelzpunkt auf. Die Schwartenzone der Rückenspecklage hingegen war ebenfalls weicher als die beiden anderen Zonen und entsprach nach ihren chemischen und physikalischen Konstanten dem Keulenspeck.

Zur Darstellung eines talgähnlichen, geruchfreien Produktes aus Fischtran

1) Milch-Ztg. 1903, No. 26 u. 27.

und Fischfett wird das Fett nach Sandberg[1]) auf 60—80° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 20—30% konz. Schwefelsäure vermischt. Nach einigen Stunden, wenn die übelriechenden Amine zerstört sind, wird die Schwefelsäure durch Auswaschen mit Wasser entfernt und die Masse dann mit Wasserdampf behandelt, um gebildete Fettsulfosäuren zu zersetzen. Man erhält eine geruchlose, konsistente Masse, die durch Wasser und Destillation weiter gereinigt wird.

Fleisch und Fleischwaren.

Chemisch-sanitäre Untersuchung von Würsten und Hackfleisch; von A. J. Senning[2]).

Bestimmung der flüchtigen Basen in gesundem und in faulem Fleisch; von Franz. Tusini[3]). Das Maximum der flüchtigen Basen scheint nach Verf. nicht über 0,19 % (berechnet auf NH_3 und auf das getrocknete Fleisch) zu steigen, während es im konservierten 0,2 % erreicht. Man kann demnach aus der Menge der flüchtigen Basen nicht auf eine Veränderung des Fleisches schließen.

Vorschriften zur Ausführung einer quantitativen Glykogenanalyse; von E. Pflüger[4]). Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung der Erfahrungen, die der Verf. im Laufe der Glykogen-Studien der letzten Jahre gemacht hat und die genaue Angabe der auf Grund dieser Erfahrungen nunmehr fertig vorliegenden Glykogen-Analyse: 100 g Fleischbrei und 100 ccm 60-%iger Kalilauge (Merck Ia) werden in einem 200 ccm Kolben geschüttelt, so daß das Fleisch fein verteilt wird, 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, in einen 400 ccm Kolben entleert und zur Marke aufgefüllt, darauf durch Glaswolle filtriert, bis das Filtrat klar oder schwach opalescierend erhalten wird. Genau abgemessene 100 ccm des Filtrats werden alsdann mit 100 ccm Alkohol von 96% Tr. versetzt, der Niederschlag wird am nächsten Tage durch ein 15 cm Filter (schwedisch, Munktells Fabrik) filtriert, mit 1 Vol. 15 % KOH + 2 Vol. 96%igem Alkohol, endlich 96%igem Alkohol allein ausgewaschen, sorgfältig in Wasser gelöst, die Lösung genau mit Salzsäure neutralisiert, in einen ½ Liter Kolben übergeführt, 25 ccm Salzsäure von 1,19 zugegeben und fast bis zur Marke aufgefüllt. Bei sehr kleinen Glykogenmengen müssen bis 300 ccm in Arbeit genommen werden. Der Kolben wird hierauf 3 Stunden im siedenden Wasserbad bei verschlossenem Hals erhitzt, dann füllt man zur Marke auf und bestimmt den Zucker. Das in den Asbest-Filterröhrchen gewonnene Kupfer wird zur Kontrolle in Salpetersäure gelöst und nach Volhard titrimetrisch bestimmt. So ausgeführt stimmt die gewichtsanalytische und titrimetrische Methode nahezu vollkommen überein und die der Bestimmung entgehende Menge von höheren Kohlehydraten der Organe ist bei diesem Gang der Aufschließung und Abscheidung verschwindend klein. Nur eine Verwahrung legt der Verf. noch ein: er hat das durch Alkohol gefällte Kohlehydrat, das bei der Invertierung Zucker liefert, immer als Glykogen angesehen. Es bleibt aber noch die Möglichkeit, daß Pentosane vorhanden sind, die (auch reduzierende) Pentosen liefern. Eine eventuell anzubringende diesbezügliche Korrektur soll daher noch festgestellt werden.

Über den praktischen Wert der Glykogenreaktion bei frischem und eingepökeltem Fleisch; von C. Tonzig[5]).

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 559. 2) Dissert. Jurjew 1903; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 751. 3) Staz. sperim. agrar. Ital. 1902, 910. 4) Pflügers Archiv 1902, 163; d. Biochem. Centralbl. 1903, 180. 5) Staz. sperim. agrar. Ital. 1902, 417; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 165.

Zum Nachweis des Pferdefleisches durch ein spezifisches Serum verfährt man nach G. Gröning[1]) folgendermaßen: Durch Gefrieren von Pferdefleisch in Kühlräumen bewirkt man, daß die Zellen des Fleiches gesprengt werden. Beim Auftauen fließt der Saft ungehindert aus und wird durch ein einfaches Filter filtriert. Von diesem Safte spritzt man Kaninchen subkutan ein. Nach 8—9-wöchiger Behandlung wurden die Tiere entblutet, das Blut in einem sterilen Glase aufgefangen, gut verschlossen und in einem kühlen Raume 24—36 Stunden aufbewahrt. Das abgeschiedene Serum wird alsdann in ein steriles Glas gegossen und kann nun als fertiges Reagens zum Nachweis von Pferdefleisch verwendet werden, es kann aber nur 5—6 Tage aufbewahrt werden, ohne an seinen Reaktionsfähigkeiten Einbuße zu erleiden. Zum Nachweis von Pferdefleisch wird von der zu untersuchenden Substanz eine kleine Menge möglichst fein gehackt und in einem Reagensglase mit physiologischer Kochsalzlösung kräftig durchgeschüttelt. Frisches Fleisch kann gleich zur Reaktion benutzt werden, während ausgetrocknete Fleischproben unter Umständen 12—24 Stunden in physiologischer Kochsalzlösung ausgelaugt werden müssen. Die vom Fleisch abgegossene Flüssigkeit wird alsdann mehrmals bis zur völligen Klarheit durch vierfache Filter gegossen und alle gleichmäßig bis zur schwach gelblichen Färbung verdünnt. Zu je 5 ccm der Flüssigkeit wird alsdann 1 ccm des Reagens hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Pferdefleisch tritt sofort oder innerhalb einer Minute eine Trübung ein, während pferdefleischfreie Lösungen völlig klar bleiben.

Kann in dem Zusatz von schwefligsaurem Natrium zu gehacktem Rindfleisch eine Fälschung erblickt werden? von A. Kraus und H. Schmidt[2]). Die Verff. haben eine experimentelle Prüfung folgender 3 Fragen vorgenommen: 1. Wie verhält sich gehacktes Rindfleisch ohne jeden Zusatz bei der Aufbewahrung? 2. Wie verhält sich ebensolches Fleisch, wenn es einen Zusatz von schwefligsaurem Natrium erhalten hat? 3. Ist es möglich, minderwertig gewordenem Fleisch durch einen Zusatz von schwefligsaurem Natrium wieder ein besseres Aussehen zu geben? Wie die Versuche der Verff. zeigen, ändert auch aus bestem Material gewonnenes Hackfleisch schon in kurzer seine Färbung, indem das leuchtende Rot verloren geht und an dessen Stelle ein stumpferer Farbenton eintritt, der allmählich ins bläuliche übergeht. Steht das Fleisch bei Zimmertemperatur, so schreitet die Umfärbung allmählich weiter vor und die Farbe wird noch etwas dunkler. Im Innern treten nach etwa 24 Stunden graue Stellen auf. Ein Zusatz von schwefligsaurem Natrium beeinflußt diesen Umwandlungsprozeß, der einen sich naturgemäß abspielenden Vorgang darstellt und mit dem Wesen des Hackfleisches eng verbunden ist, in bemerkenswerter Weise. Kleine Mengen des Stoffes üben keine, 0,05 % keine

1) Ztschr. f. Fleisch- und Milchhygien. 1902/3, 1.
2) Münch. med. Wchschr. 1903, 500.

dauernde Wirkung aus, bei einem Zusatz von 0,1 und sicher bei 0,2 % wird die Umfärbung im Innern wesentlich verzögert; allmählich tritt sie allerdings auch ein, auf der Außenseite aber wird auf Tage hinaus der rote Farbenton des frischen Fleisches erhalten. Werden Hackfleischproben mit einem Gehalte von 0,2 % schwefligsaurem Natrium durchgearbeitet, so tritt die Rötung wieder schnell ein, dann aber auch hält die Auffrischung länger vor, und was besonders charakteristisch ist, diese äußerliche Aufbesserung bis zum Aussehen ganz frisch gehackten Fleiches gelingt mit Leichtigkeit noch bei 3 Tage altem Fleisch und kann beliebig oft wiederholt werden. Während bei gewöhnlichem Hackfleisch in allen Fällen ein kräftiges Durcharbeiten nötig ist, genügt es bei schwefligsaurem Fleisch, überhaupt nur der Luft Zutritt zu verschaffen. Es kommt hinzu, daß ein Zusatz des Salzes auf eine gewisse Zeit hin auch das Auftreten des Fäulnisgeruches verhindert. Der Zusatz von schwefligsaurem Natrium zu frischem Hackfleisch täuscht demnach den Käufer, weil der der Ware verliehene Schein nicht der wirklichen Beschaffenheit (dem Wesen) entspricht und dem Käufer die Möglichkeit genommen wird, sich durch seine Sinne über das Alter des Fleiches zu unterrichten. Der Zusatz von schwefligsaurem Natrium verleiht ferner altem und verdorbenem Hackfleisch den Anschein besserer Beschaffenheit und gestattet, verdorbenes Fleisch mit frischem zu vermischeu, ohne daß der Käufer in der Lage ist, eine solche Handlungsweise zu erkennen. Der Zusatz von schwefligsaurem Natrium zu Hackfleisch ist daher in allen Fällen als eine Fälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen.

Die Konservierung des Hackfleisches mit (neutralem) schwefligsaurem Natrium; von H. Altschüler[1]). Verf.s Versuche über die Verwendbarkeit des neutralen Natriumsulfits als Konservierungsmittel gaben folgende Resultate: 1. Das Sulfit wirkt auf das Hackfleisch und den Fleischfarbstoff konservierend, und zwar ist sein Einfluß noch bei einem Zusatz von 0,05 % erkennbar und ist am sichersten bei einem Zusatz von 0,5 % zu merken; höhere Zusätze vergrößern kaum die konservierende Wirkung, welche in einem entwicklungshemmenden Einfluß auf die Bakterien besteht. Dieser Einfluß ist in seiner Stärke von der Temperatur abhängig. 2. Zusatz von schwefligsaurem Natron ist geeignet über die wahre Beschaffenheit des Fleisches zu täuschen, da das Salz imstande ist, — während der Fäulnisprozeß weiter fortschreitet, — die stinkenden Fäulnisprodukte für einige Zeit zu beseitigen und überhaupt faulendem oder der Fäulnis nahem Fleisch den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu geben.

Über die Beziehungen des Natriumsulfites zur Rotfärbung des Fleisches; von M. Rubner[2]).

Unter 112 Proben gehackten Fleisches fand Bernh. Fischer[3])

1) Arch. f. Hygiene Bd. 48, H. 2; d. Biochem. Centralbl. 1903.
2) Hyg. Rundsch. 1903, 329; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 165. 3) Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1903, 17.

36 % mit einem Zusatz von Präservesalz, unter diesen jedoch 30 %, bei denen der Gehalt an schwefliger Säure nur ein äußerst geringer war. In 7 Proben wurden 0,005, 0,03, 0,04, 0,4, 0,4, 0,2 und 0,36 % SO_2 festgestellt.

Zum Nachweis von schwefliger Säure und schwefligsauren Salzen im Fleisch empfiehlt W. Meyer[1]) das von Kämmerer angegebene Verfahren, welches darin besteht, daß man die zu untersuchende Fleischprobe auf Kaliumjodatpapier legen und mit Schwefelsäure (1 : 8) betupfen soll. Bei Anwesenheit selbst geringer Mengen von schwefliger Säure soll sofort eine starke Bläuung des Papiers eintreten. Verf. stellte mit verschiedenen Fleischsorten Untersuchungen an und fand, daß sich bei Gegenwart von selbst geringen Spuren von schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen sofort ein tiefblauer Ring um die Fleischprobe herum bildet. Bei nicht schweflige Säure enthaltendem Fleische tritt jedoch auch eine Blaufärbung beim Befeuchten mit Schwefelsäure auf, jedoch nur an der Auflage der betreffenden Fleischprobe auf dem Kaliumjodat-Papier. Die Färbung ist aber eine viel hellere wie bei der durch schwefligsaure Salze hervorgerufenen Reaktion. Verf. empfiehlt daher als Vorprobe das Kämmerersche Verfahren.

Nachweis von schwefliger Säure im Hackfleisch; von A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch[2]). Bei der quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure ist der während der Destillation durchgeleitete Kohlensäurestrom durch Waschen mit Kupfersulfatlösung sorgfältig von Schwefelwasserstoff zu befreien. Außerdem ist für die peinliche Fernhaltung der dem Leuchtgase entstammenden Schwefelsäure Sorge zu tragen, da sonst stets Niederschläge von Baryumsulfat erhalten werden. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird dabei am besten ausschließlich mit Spiritusbrennern gearbeitet. Der Beweis für die Anwesenheit von schwefliger Säure ist erst dann als erbracht anzusehen, wenn die qualitative Prüfung mit Kaliumjodatstärkepapier eine deutliche Blaufärbung ergeben hat.

Nachweis von Schwefeldioxyd im Hackfleisch; von H. Lührig und F. Wiedmann[3]). Um den Einfluß etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds nach dem Destillationsverfahren kennen zu lernen, wurden je 50 g Hackfleisch mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom destilliert, das Destillat in Jodlösung aufgefangen und diese nach Zusatz von Salzsäure bei Siedehitze mit Baryumchlorid behandelt. Alsdann wurde nach Erkalten des Destillationskolbens zu dessen Inhalt eine genügende Menge Wasser hinzugefügt und darauf 0,2, 0,5 und 1 g Kaliumsulfid hinzugesetzt, eine neue Vorlage mit Jodlösung angehängt und wieder im Kohlensäurestrom destilliert. Das Destillat wurde mit dem reichlich abgeschiedenen Schwefel 1 Stunde erhitzt und dann wie oben behandelt. Die nach dem Filtrieren verblei-

1) Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1903, 388. 2) Ber. d. chem. Unters.-Amts Dresden 1902, 8. 3) Ber. d. städt. Unters.-Amts Chemnitz 1903, 22.

benden Rückstände wurden im Platintiegel verascht, wobei 0,8, 1,3 und 3 mg Rückstand hinterblieb. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff stört demnach nicht bei der Bestimmung der schwefligen Säure im Fleisch.

Nachweis von Borsäure im Fleisch; von A. Reinsch[1]). Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: 100 g feingehacktes Fleisch werden in einem Becherglase mit 60 ccm Wasser übergossen und nach Bedeckung mit einem Uhrglase 1 1/2 Stunden in ein kochendes Wasserbad oder einen Wasserdampf-Trockenschrank gestellt. Die vom Fleische alsdann abgegossene Flüssigkeit, bei fettreichem Fleische nach der Filtration durch ein feuchtes Filter, wird mit Salzsäure angesäuert und mit Curcumapapier geprüft. 0,1 % Borsäure geben dabei noch eine sehr starke Reaktion.

Die Färbung von Würsten und Schinken; von S. Orlow[2]). Verf. hat 26 russische Würste und 3 Schinken, die sich durch starke Rötung auszeichneten, auf Farbstoffzusätze untersucht. Als Ursache der starken Rotfärbung stellte Verf. die Anwesenheit von salpetriger Säure fest; die in dem Fleisch durch Reduktion des zugesetzten Salpeters entstanden war. Der Gehalt an salpetriger Säure schwankte zwischen geringen Spuren bis 0,0064 %.

Konserviertes Pferdefleisch; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[3]). Neuerdings wird auch Pferdefleisch mit Natriumsulfit versetzt. Das Pferdehackfleisch nimmt, an sich dunkelrot, dabei eine derartig frisch-hellrote Farbe an, daß es im Aussehen dem gehackten Rindfleisch sehr ähnlich wird.

Ein neues Konservierungsmittel für Hackfleisch und Milch (Formin); von H. Kionka[4]). Verf. wendet sich gegen das von Marpmann zur Konservierung von Milch und Hackfleisch empfohlene Formin (= Hexamethylentetramin). Nach Marpmann[5]) war eine Milch mit 0,1 % Formin nach 2 Tagen, eine solche mit 0,2 % Formin nach 4 Tagen noch nicht gesäuert. Ebenso sollte Hackfleisch mit 0,01 % Formin nach 12 Stunden, mit 0,1 % nach 14 Stunden und mit 0,2 % sogar nach 24 Stunden noch völlig unverändert gewesen sein. Da zur Zeit nicht sicher bekannt ist, wie das Formin in kleinen Dosen bei längerem Gebrauch auf die menschliche Gesundheit einwirkt, ja dessen Gesundheitsschädlickkeit nach den wenigen bisher bekannt gewordenen Beobachtungen äußerst wahrscheinlich ist, so sollte nach Kionka das Präparat für Konservierungszwecke keine Verwendung finden, bevor nicht seine Wirkungen auf den tierischen Organismus durch geeignete Versuche festgestellt wären.

Über die Zusammensetzung einiger neuer *Fleischkonservierungsmittel* machte R. Racine[6]) Mitteilung. *Pökelsalz* bestand aus 50 Natriumnitrat, 45 Borsäure, 5 Salicylsäure. — *Präservesalz* enthielt 70 Kaliumnitrat, 15

---

1) Ber. d. städt. Unters.-Amts Altona 1903, 10. 2) Rev. intern. falsif. 1903, 36. 3) 4. Ber. d. Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 11. 4) Ärztl. Sachverständ.-Ztg. 1903, 473. 5) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 536. 6) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 163.

Natriumbikarbonat, 15 Chlornatrium. — *Grüners Pökelsalz* war ein Gemisch aus Kaliumnitrat, Kochsalz und Zucker. — Ein *Erhaltungspulver* enthielt vorwiegend Borsäure neben Natriumchlorid und etwas Kaliumnitrat. — *Macilin*, von einer Berliner Firma als Gewürz und Bindemittel für Wurstwaren angepriesen, war eine Mischung von Weizen- und Kartoffelmehl, die durch einen gelben Azofarbstoff intensiv gelb gefärbt und mit Macisöl parfümiert war. — *Pökelsalz*, den Anforderungen des § 21 des Gesetzes vom 3. Juni 1900 unter Garantie entsprechend, bestand aus 50 Kaliumnitrat, 20 Natriumchlorid, 20 Borsäure und 10 Zucker. — *Eminenz*, Gewürz- und Konservierungsmittel für Cervelatwurst, ist nach einer Untersuchung von H. Matthes und F. Müller[1]) eine Mischung aus 5 % Gewürz (besonders Pfeffer), 85 % Kochsalz, 5 % Salpeter, 3 % Zucker und 2 % Wasser.

Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren; von H. Lührig und F. Wiedmann[2]). *Pökelsalz* bestand aus: Wasser 5,09 %, Chlornatrium 69,03 %, Natriumnitrat 21,75 %, Natriumsulfat 1,3 %. — *Konservierungssalz »Lipsia«* bestand aus Wasser 28,46 %, Chlornatrium 14,02 %, Natriumbenzoat 57,04 %. — *Konservierungssalz* aus Wasser 1,57 %, Chlornatrium 95,93 %, Natriumnitrat 0,48 %, Natriumformiat 2,4 %. — *Salz zum Würzen des Fleisches* aus Wasser 11,60 %, Chlornatrium 74,29 %. Natriumnitrat 6,96 %, Pfeffer 7,96 %. — *Präservesalz* enthielt 78,6 % Natriumsulfit. — *Seelhol* bestand aus technisch reinem Natriumphosphat.

Fleischkonservierungsmittel untersuchte auch A. Reinsch[3]). *Seelhol* bestand einmal aus einem Gemisch von Kochsalz und Natriumphosphat, ein anderes Mal nur aus letzterem. *Döbbelings Hackfleischsalz* bestand im wesentlichen aus einem Gemisch von etwa 4 Teilen Natriumphosphat und 1 Teil Aluminiumacetat. *Präservaline* ist eine wässerige Lösung von Natriumsulfit, die zum Abwaschen des für die Hackfleischbereitung bestimmten Fleisches empfohlen wird, ein Verfahren, das lediglich einen Versuch zur Umgehung der gesetzlichen Bestimmungen darstellt.

Das Konservierungsmittel für Wurst „Furon“, das als gänzlich unschädlich und den Bestimmungen des Reichskanzlers vom 18. II. 02 nicht zuwiderlaufend empfohlen wird, besteht nach Moos[4]) aus Kalisalpeter und essigsaurer Tonerde. Die konservierende Kraft scheint nach Beobachtung von Moos gut zu sein, ein damit behandeltes Stück Wurst hielt sich 10 Tage unverändert.

Licet-Salz, ein neues Fleischkonservierungsmittel, welches den gesetzlichen Anforderungen entspricht, besteht nach K. Weber[5]) höchst wahrscheinlich aus 48 % Kochsalz, 25 % Natriumacetat, 5 % Aluminiumsulfat, 3 % Manganosulfat und geringen Mengen Kieselsäure, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd. Auf gehacktes Fleisch wirkt das Salz nicht rötend ein, dahingegen nimmt das Fleisch binnen 12 Stunden eine auffällige Miß- und Braunfärbung an, wenn zu 1 kg Rind- oder Schweinefleisch mehr als 10 g Licet-Salz zugefügt werden (Oxydation des Manganosulfates).

Nährpräparate.

Über Methoden zur Begutachtung des Fleischextraktes; von Fr. Kutscher und H. Steudel[6]). Verff. gingen bei ihren Arbeiten von der theoretischen Erwägung aus, daß der Gehalt eines gegebenen Fleischextraktes an Bernsteinsäure ein Maß für die

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 104. 2) Ber. d. städt. Unters.-Amts Chemnitz 1903, 27. 3) Ber. d. chem. Unters.-Amts Altona 1903, 7. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 29. 5) Ebenda 179. 6) Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, 38, 101.

Güte des Ausgangsmaterials, aus dem es gewonnen war, abgeben müßte. Sie stützten sich auf die Arbeiten mehrerer Forscher, nach welchen im schnell verarbeiteten Muskelfleisch des frisch getöteten Tieres die Bernsteinsäure fehlt, dagegen sehr schnell bei der Fleischfäulnis erscheint. Zu ihrer Überraschung fanden sie in allen untersuchten Proben Liebigs Fleischextrakt Bernsteinsäure, zum Teil in beträchtlicher Menge. Die Frage, woher die Bernsteinsäure stammt, müssen Verff. noch offen lassen. Ebenso möchten sie späteren Untersuchungen die Entscheidung anheimgeben, ob sich die leicht isolierbare Bernsteinsäure dazu eignen wird, den Maßstab für die Güte des zur Darstellung von Fleischextrakt verwandten Ausgangsmaterials abzugeben. Siegfried [1]) unterwarf die Angaben von Kutscher und Steudel über das Vorkommen wesentlicher Mengen von Bernsteinsäure in Liebigs Fleischextrakt einer experimentellen Nachprüfung und wies nach, daß die von den genannten Autoren angewendeten Methoden nicht beweiskräftig sind. Durch die in Anwendung gebrachte Konzentration von Schwefelsäure erfolgt hydrolytische Spaltung der Phosphorfleischsäure. Mit der Bernsteinsäure wird auch Phosphor abgespalten. Die Annahme von Kutscher und Steudel, daß Phosphorfleischsäure durch Ammonsulfat aussalzbar sei, kann der Verf. ebenfalls nicht bestätigen. Das Muskelnukleon wird beim Aussalzen fast vollständig zersetzt. Es ist somit auch die im Filtrat des Ammonsulfatniederschlages auffindbare Bernsteinsäure auf die Phosphorfleischsäure und eventuell noch andere bis jetzt unbekannte Verbindungen zurückzuführen.

Über Beurteilung des Fäulniszustandes von Fleisch nach dem Gehalt an Bernsteinsäure; von H. Wolff [2]). Verf. wies auf die Möglichkeit hin, den von Kutscher und Steudel im Liebigschen Fleischextrakt gefundenen Bernsteinsäuregehalt durch Anwendung von nicht frischem aber noch genießbarem Fleisch zu erklären. Die von Kutscher und Steudel gefundenen Mengen entsprechen einem Gehalt von 0,100 g Säure pro kg Fleisch; da nach Verfs. Versuchen schon bei einem Gehalt von 0,075 das Fleisch völlig ungenießbar ist, ist die Erklärung zu verwerfen. Die Säure isolierte Verf. mittelst des Silbersalzes, da dieses nach genauen Vergleichen dem Bleiverfahren vorzuziehen ist.

Die Xanthinkörper des Fleischextraktes unterwarf K. Micko [3]) von neuem einer durchgreifenden Untersuchung und stellte dabei fest, daß das Hypoxanthin den vorwiegenden Teil der aus dem Extrakt gewonnenen Xanthinbasen bildet, während Xanthin nur in untergeordneter Menge vorhanden ist. Außer Hypoxanthin und Xanthin wurde noch das *Adenin* nachgewiesen, welches bis jetzt im Fleischextrakte noch nicht vorgefunden zu sein scheint. Aus diesem Befunde geht auch hervor, daß bei der Bereitung des Fleischextraktes nicht sämtliche Xanthinbasen des Muskels in

---

1) Ztschr. physiol. Chem. 1903, 39, 126; d. Biochem. Centralbl. 1903, 770. 2) Hofmeisters Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. IV. 254; d. Biochem. Centralbl. 1903. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel 1903, 781.

das Extrakt übergehen. Ein Beispiel hierfür bildet das Guanin, welches von Kossel im Rindsmuskel zu 0,02 % bestimmt wurde. Unter den Xanthinbasen des Fleischextraktes konnte Verf. Guanin nicht nachweisen. Auch Karnin wurde nicht gefunden, vielleicht weil es im Laufe des Verfahrens durch Einwirkung der kochenden verdünnten Schwefelsäure Hypoxanthin als Spaltungsprodukt liefert, vielleicht aber auch, weil das betreffende Extrakt kein Karnin enthielt.

Die Zusammensetzung des Fleischextrakt-Ersatzmittels Siris fanden A. Beythien, H. Hempel u. P. Bohrisch[1] zu 23,58 % Wasser, 30,67 % Mineralstoffe, 6,95 % Phosphorsäure, 10,06 % Chlor entsprechend 16,6 % Kochsalz, 6,8 % Gesamtstickstoff, 0,19 % Stickstoff mit Magnesia abtrennbar, 0,42 % Stickstoff im Zinksulfatniederschlage, 2,57 % Stickstoff in der Phosphorwolframsäurefällung, 0,5 % Xanthin-Stickstoff nach Micko. Kreatin und Pepton waren nicht vorhanden.

Hefeextrakte; von Heinr. Zellner[2]). Unter den Namen „*Siris, Ovos, Wuk*" werden seit einiger Zeit Hefeextrakte in den Handel gebracht, die als Ersatzmittel für Fleischextrakte dienen sollen. Drei Fragen drängen sich bei der Beurteilung der Hefeextrakte zunächst auf: 1. Können diese rein äußerlich als Ersatzmittel für Fleischextrakte dienen? 2. Enthalten sie wirklich die wertvollen Extraktivstoffe und Anregungssubstanzen, die Fleischbasen und Fleischsalze der echten Fleischextrakte? 3. Üben sie nicht vielleicht infolge ihres hohen Nukleïngehaltes unter Umständen einen ungünstigen Einfluß auf den Organismus aus? Nach den bisher bekannten Untersuchungen und den Beobachtungen des Verf. ist die erste Frage bedingt zu bejahen, die zweite Frage ebenso zu verneinen, während eine präzise Stellungnahme zur dritten Frage erst dann möglich ist, wenn physiologische Untersuchungsergebnisse bekannt geworden sind. Die Verfahren zur Herstellung der drei genannten Hefeextrakte laufen immer darauf hinaus, die Hefezellen zum Platzen zu bringen und den Zellinhalt einzudicken. *Ovos.* Durch Auswaschen von den Hopfenbitterstoffen befreite Hefe wird ausgepreßt und mittels Dampfes gekocht; die Hefezellen platzen, der Zellinhalt fließt heraus und es resultiert eine dickflüssige Masse. Diese wird ausgepreßt, filtriert und im Vakuum zur Extradicke eingedampft. Ovos riecht schwach, durchaus nicht würzig, wie behauptet wird; es schmeckt stark salzig mit einem an Jus erinnernden Nebengeschmach. Es löst sich in kaltem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die sich beim Aufkochen etwas klärt; der dabei auftretende Geruch ist ebenfalls nicht würzig. Die Flüssigkeit ist schwach sauer und gibt die gewöhnlichen Eiweißreaktionen. *Wuk.* Gewaschene Hefe wird in ein gleiches Volumen Wasser von 60—70° eingetragen, welche Temperatur sich als die geeignetste erwiesen haben soll, da bei niederer Temperatur ein Platzen der Hefezellen nicht erreicht werden kann, während bei erheblich höherer Temperatur das Eiweiß koagulieren müßte. Die so erhaltene Brühe wird filtriert und eingedickt. Wuk ist ein hellbraunes, schwach riechendes Extrakt. Der Geschmack

1) Ber. d. chem. Unters.-Amts Dresden 1902, 19. 2) Ztschr. f. Hyg. und Infktkrh. B. 42, 1903, 461.

ist kräftiger als der von Ovos, die Reaktion ist eine schwach saure. Bratengeruch konnte nicht wahrgenommen werden. In kaltem Wasser ist Wuk trübe löslich; die Lösung wird durch Aufkochen nicht klar. — *Siris.* Dieses Hefeextrakt wird nach dem Buchnerschen Verfahren hergestellt. Nun gründet sich aber dessen Patent auf die Verwendung von koaguliertem Eiweiß in trockener Form, während das Filtrat vom Eiweißkoagulum, eingedickt, als Nährsubstanz für Hefepilzbakterien und andere Kulturen verwendet werden soll. Gereinigte und ausgepreßte Bierhefe wird in Glasballons gefüllt und bei niederer Temperatur 24 Stunden stehen gelassen. Die Ballons werden evakuiert und statt der Luft Ätherdämpfe bis zur Erzielung des Normaldruckes eingeleitet. In den verschlossenen und weitere 24 Stunden stehen gelassenen Ballons schmilzt nun die Hefe zu einer Flüssigkeit, die, durch Abfiltrieren von den Zellresten befreit, eine klare, gelbliche, sehr eiweißreiche Lösung darstellt. Aus dieser Lösung gewann Buchner durch Erhitzen das Eiweiß. Das jetzt in den Handel gebrachte Hefeextrakt scheint jedoch durch Eindicken der in den Ballons gewonnenen Flüssigkeit im Vakuum hergestellt zu werden. Siris, ein brauner, schwach riechender Brei, ist im Geschmack kräftiger als Wuk und bedeutend stärker als Ovos. Es löst sich in kaltem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit. Diese wird jedoch im Gegensatze zu den beiden anderen Extrakten durch Aufkochen ganz klar. Die Reaktion ist ebenfalls schwach saurer. 100 g Siris enthalten nach Fresenius 29,54 % Wasser, 17,29 % Mineralstoffe, 49,45 % Stickstoffsubstanz (darunter 0,3 % Ammoniak, 0,84 % Albumosen, 5,74 % sonstige durch Kupferhydroxyd fällbare Stoffe, 0 % koagulierbare Eiweißkörper), 3,65 % Gummi, 0,07 % Ätherextrakt, keine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen.

Untersuchung von Fleisch- und Hefenextrakten, Suppenwürzen u. s. w.; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[1]).

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Nachweis von Hefeextrakt, namentlich in Fleischextrakten; von A. Searl[2]). Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß gegenwärtig unter der Bezeichnung »Fleischextrakt« Präparate auf den Markt kommen, die ganz oder teilweise aus Hefeextrakten bestehen. Zum Nachweis der letzteren empfiehlt er folgendes Verfahren: Man bereitet sich eine Lösung von 12,25 g Kupfersulfat und 16 g neutralem Natriumtartrat in 120 g Wasser und mischt diese Lösung mit einer solchen aus 16 g Ätznatron in 120 g Wasser, löst 0,6 g des zu untersuchenden Extrakts in 25 g Wasser, fügt von der alkalischen Kupfersulfatlösung die Hälfte des Volumens der Extraktlösung hinzu und kocht die Mischung eine bis zwei Minuten lang. Mit echtem Fleischextrakt entsteht kein Niederschlag, hingegen wird bei Gegenwart von Hefeextrakt ein volu-

1) 4. Ber. d. Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 17.
2) Pharm. Journ. 1903, Oktbr., 516.

Bezeichnung	Wasser	Stickstoff	Fett	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Kochsalz	Bemerkungen.
Cibils Fleischextrakt	68,80	2,84	—	14,50	—	11,20	—
Krebsextrakt	6,50	0,85	48,2	4,90	—	—	enthält Cerealienmehl. Verseifungszahl d. Fettes 199,0
Monsis Schildkröten-Extraktpräparat	7,40	0,80	47,5	4,50	—	—	—
Nährpflanzenextrakt (Cibils)	79,30	0,276	—	14,90	0,184	14,20	—
Maggis Suppenwürze	59,20	2,58	—	22,0	—	19,30	—
Monsis Bouillon	3,01	1,65	—	79,36	0,972	76,06	Borsäure nicht nachweisbar
»Wuk«, Würz- u. Kraftextrakt	28,41	6,14	—	25,79	5,450	11,58	
»Ovos«, Pflanzen-Fleischextrakt	21,34	5,10	—	24,96	—	—	0,39 % Borsäure
»Sevila«, gewürzte Bouillon in kondensierter Form aus Fleisch- und Pflanzenmehlextrakt	67,49	1,10	—	24,48	0,480	22,85	—
»Siris«, Pflanzenextrakt, wird angewandt und wirkt wie Fleischextrakt	32,11	6,46	—	14,08	4,830	1,21	—

minöser, bläulich-weißer Niederschlag erzeugt, der in Wasser fast unlöslich ist.

Weitere Erfahrungen über den Nachweis von Hefeextrakt; von A. Searl[1]). Das vom Verf. angegebene Verfahren zum Nachweis von Hefeextrakt eignet sich wohl zur Unterscheidung desselben von Fleischextrakt sowie zur Erkennung grober Verfälschungen des letzteren mit Hefeextrakt, es reicht aber nicht aus, wenn es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen von Hefeextrakt handelt. In diesem Falle muß man in folgender Weise verfahren: Man löst 3—6 g des zu prüfenden Extrakts in der doppelten Menge Wasser und setzt soviel Alkohol zu, als durch denselben noch eine Abscheidung stattfindet. Man schüttelt kräftig um, filtriert, löst den Niederschlag in etwa 50 ccm Wasser, filtriert, wenn erforderlich, setzt zu der Lösung das Kupfersulfatreagens (vergl. oben) hinzu und erhitzt. Bei Gegenwart von Hefeextrakt entsteht ein bläulichweißer Niederschlag. Auf diese Weise ist es möglich, eine Verfälschung von Fleischextrakt mit Hefeextrakt bis zu 1 % nachzuweisen.

Untersuchung einiger Eiweiß- und Blutpräparate; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[2]). Verff. fanden im *Plasmon:* 12,96 % Wasser, 11,79 % Stickstoff

1) Chem. and Drugg. 1903, Novbr., 814.
2) 4. Ber. d. Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 89.

= 75,10 % Stickstoffsubstanz, 3,04 % Milchzucker, 4,58 % Fett, 7,64 % Mineralstoffe, 2,52 % Kalk und 2,93 % Phosphorsäure. In *Galactogen:* 10,82 % Wasser, 11,28 % Stickstoff = 70,53 % Stickstoffsubstanz, 6,78 % Mineralstoffe, 0,30 % Kalk, 2,58 % Magnesia und 1,58 % Phosphorsäure. In *Soson:* 9,90 % Wasser, 13,84 % Stickstoff = 86,47 % Stickstoffsubstanz, Spuren von Fett, 0,41 % Mineralstoffe und 0,14 % Phosphorsäure. Das unter dem Namen *Sicco* in den Handel gebrachte trockene Blutpräparat zeigte folgende Zusammensetzung: 6,58 % Wasser, 84,38 % Eiweißstoffe, 3,68 % Mineralstoffe und 0,20 % Eisenoxyd.

Über Dr. Eberhards Milchfleischextrakt; von Varges[1]).

Farini ist ein sterilisiertes Kinder-Zwieback-Nährmehl mit Pflanzeneiweiß. Es ist von feiner sandkornartiger Beschaffenheit und hat eine lichtkaffeebraune Farbe. Der Geruch ist ein sehr schwach zwiebackähnlicher. Mit Suppe oder Milch zubereitet besitzt es einen sehr angenehmen schwachsüßen Geschmack. Von den 21,87 Teilen Proteïn sind 92,78 % verdaulich und von den 69,9 Teilen Kohlehydraten lösen sich 50,7 % in Wasser. Außerdem enthält dasselbe 6,65 % Wasser, 1,07 % Asche, 0,2 % Cellulose und 0,3 % Rohfett. Als Pflanzeneiweiß ist darin das Hundhausensche Aleuronat enthalten. Für den Gebrauch in der Saugflasche läßt man einen Eßlöffel des Nährmehles mit 12—14 Eßlöffel Milch, die für Kinder vom fünften bis zum achten Monat mit einem Drittel Wasser verdünnt ist, einmal unter Umrühren aufkochen. Vom achten bis zum elften Monat wird die Milch mit einem Viertel Wassergehalt und später Vollmilch verwendet. Für die breiige Nahrungsform kocht man unter Umrühren die doppelte Menge Zwiebackmehl mit obiger Milchmenge ein und gibt diesen Brei anfangs als Zukost, später als Hauptnahrung. Es kommt in Papierkartons zu $^1/_4$ kg Inhalt (nach der Füllung bei 120° sterilisiert) in den Handel. Hersteller ist Rudolf Punzmann in Wien, VIII. Bezirk, Langegasse 34[2]).

„Monsis" Bouillon-Präparate. Unter diesem Namen kommt in eleganter, kleiner Blechkapsel ein Fleischextraktpräparat in den Handel, das mit heißem Wasser übergossen dazu dienen soll, schnell eine Tasse Fleischbrühe zu liefern. Der Inhalt der Kapseln ist 3,2—3,7 g schwer, von der Konsistenz eines trockenen Extraktes, von brauner Farbe und dem Geruch des Fleischextraktes. Die Analyse ergab folgende annähernde Werte: Wasser 3—5 %, Fett 6—7 %. Das Fett wurde auf refraktometrischem Wege als Rindsfett erkannt. Asche 70—75 %. In derselben betrug der Gehalt an Chlornatrium 65 % und mehr. Peptone konnten mit Hilfe der Biuretreaktion nicht nachgewiesen werden, hingegen gelang der qualitative Nachweis von Fleischbasen. Der Gesamtstickstoff betrug 2,2—2,5 % entsprechend einer Fleischextraktmenge bis zu 25 %. Nach diesen Ergebnissen erscheint »Monsis« als ein Fleischextrakt, dem Fett und sehr erhebliche Mengen Kochsalz, vielleicht noch mit einigen Gewürzen, zugefügt sind. Eine Kapsel enthält höchstens 1 g Fleischextrakt[3]).

Verfahren zur Herstellung eines Mießmuschelextraktes. Die lebenden Muscheln werden aus dem Seewasser in ein nach gewissen Zeitabständen zu wechselndes Ernährungsbad gebracht, welches aus einem Gemisch von Süßwasser, Milch und Salz mit zunehmendem Milch- und abnehmendem Salzgehalt besteht. Die Ernährungsflüssigkeit muß in allen Fällen frisch sein und auf einer Temperatur gehalten werden, welche der Lebensweise der Muscheln angepaßt ist. Die so behandelten Muscheln werden nun nach Entfernung der Schalen auf Extrakt verarbeitet, wobei man wie bei der bekannten Fleischextraktgewinnung verfahren kann. Der so gewonnene

1) Pharm. Centralh. 1903, 343. 2) Ebenda 476. 3) d. Pharm. Centralh. 1903, 193.

Extrakt bildet infolge der beschriebenen Behandlung ein von Ölen und bitteren Salzen freies, wohlschmeckendes Produkt mit einem außerordentlich hohen Gehalt an Eiweißstoffen. D. R.-P. 145 024, A. J. Nesso und H. Lammert, Norden i. Ostfr. Dieses, *Nessos Muschelkraft* benannte Präparat ist nach O. Kayßer[1]) folgendermaßen zusammengesetzt: Gesamtmenge organischer Stoffe 47,918 %, Mineralstoffe 19,915 %. Unter ersteren befanden sich koaguliertes und koagulierbares Eiweiß 1,353 %, Peptone 1,475 %, sonstige Stickstoffkörper 19,85 %, Fett 0,247 %, demnach Gesamtstickstoffsubstanz 22,678 %, stickstofffreie Extraktstoffe 24,753 %. Unter den Mineralstoffen war Natriumchlorid zu 1,814 % und Phosphorsäure zu 2,158 % vorhanden. Zu beziehen ist dasselbe durch F. Reichelt, G. m. b. H. in Breslau.

Über Myogen, ein neues Eiweißpräparat; von R. O. Neumann[2]). Das Myogen wird, wie Verf. erfahren hat, aus dem Blutserum frisch geschlachteter Rinder bereitet. Es stellt ein bräunlich graues, äußert fein gemahlenes, geruchloses Pulver dar, dessen Geschmack an Leim erinnert. Es ist unlöslich in Wasser, quillt aber schon nach kurzer Zeit beim Stehen mit Wasser auf. Mit Pepsin und Salzsäure zusammengebracht, wird es in der gleichen Zeit wie Fleisch gelöst. Es läßt sich mit Kaffee und Kakao, in Suppen oder in Bouillon verrührt, nehmen, mit Fett oder Butter vermengt kann der Geschmack zum Verschwinden gebracht werden. Die Analyse des Myogens und der mit solchem hergestellten Kakes ergab folgende Werte:

	Myogen	Myogen-Kakes
Wasser . . .	12,20 %	9,30 %
Stickstoff . .	13,32 „	3,97 „
Eiweiß . . .	83,25 „	24,81 „
Ätherextrakt .	0,20 „	12,50 „
Asche	1,20 „	1,10 „
Kohlehydrate .	—	52,70 „

Ausnutzungsversuche ergaben, daß das Myogen dieselbe günstige Assimilation wie das Fleisch zeigt. Die Resorption ist ebenfalls ausgiebig, wenn auch das Präparat dem frischen Fleische nicht ganz gleich kommt. Vom Organismus wurden sowohl das Myogen, wie auch die Myogen-Kakes gut vertragen.

Das Nährpräparat *Nutrium*, ein weißes bis gelbliches Pulver besteht nach Ferruccio Bimbi[3]) aus Kaseïn, Kochsalz und Milchzucker. Es löst sich in kaltem, besser noch in warmem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit von etwas saurer Reaktion und enthält 6,77 % Wasser, 29,1 % Stickstoff-Verbindungen, 2,0 % Fett, 56,33 % Laktose und 5,9 % Mineralstoffe. Der Säuregehalt stieg von 0,27 g, auf Milchsäure berechnet, an feuchter Luft bei 15° auf 0,33 g nach 5 Tagen, auf 0,42 g nach 10 Tagen und auf 0,88 g nach 20 Tagen. Da sich bereits am 10. Tage Schimmelpilze zeigen, wird man das Nutrium nur in sorgfältig verschlossenen Gefäßen in den Handel bringen und aufbewahren dürfen.

Dr. Plönnis Hämatin-Eiweiß[4]) ist nach Untersuchungen von H. Mat-

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 436. 2) Münch. med. Wchschr. 1903, 106.
3) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 36, 518. 4) Dies. Ber. 1902, 564.

thes und Fritz Müller[1]) folgendermaßen zusammengesetzt: 10,54 % Wasser, 13,756 % Gesamtstickstoff = 85,97 % Eiweiß, 0,558 % Rohfett, 1,331 % Mineralstoffe, 0,327 % Eisen (Fe), 0,17 % Gesamtphosphorsäure, 0,005 % ätherlösliche Phosphorsäure und 0,082 % Gesamtlecithinphosphorsäure.

Proton ist nach R. Ehrström[2]) ein aus abgerahmter Milch dargestelltes Nährpräparat, das 81,31 % Eiweißstoffe, 1,83 % Fett, 4,83 % Kohlenhydrate, 2,98 % Asche und 9,05 % Wasser enthält. Darsteller ist die Aktien-Gesellschaft Separator in Stockholm.

Über Riedels Kraftnahrung; von P. Siedler[3]). Dieses Nährmittel besteht aus einem durch Emulgierung hergestellten und im Vakuum bei niedriger Temperatur getrockneten Gemisch aller zum Aufbau des menschlichen Körpers nötigen Stoffe (Kohlenhydrate, Eiweißkörper, Fette, Lecithin, Nukleïne, Salze u. s. w.) in natürlicher unveränderter Form. Das Präparat enthält keine darmreizende Substanzen, besteht vielmehr aus den löslichen Kohlenhydraten des Malzes mit den chemisch nicht veränderten, nährenden Substanzen des Eigelbes. Eine von Aufrecht ausgeführte Analyse ergab folgende Werte: Wasser 2,44 %, Mineralstoffe 2,36 %, organische Substanzen 95,20 %. Letztere enthalten: Fett (Ätherextrakt) 5,87 %, Gesamt-N. 1,65 % entsprechend Eiweißkörpern 10,31 % (in Form von Nukleïn 0,28 %, in Form von Lecithin 1,75 %), außerdem Maltose 40,97 %, Dextrin 36,30 %, ferner geringe Mengen aktiver Diastase. Die Mineralstoffe bestehen im wesentlichen aus Phosphorsäure 57,47 %, Eisen 1,86 % und Kalk 2,76 %. Die Prüfung auf Albumosen ergab einen negativen Befund.

Robuston; von K. Dieterich[4]). Das sogenannte Milchmalzextrakt wird nach folgendem der Helfenberger Fabrik patentierten Verfahren gewonnen: Ein durch Digestion bei etwa 60° gewonnener Malzauszug wird sterilisiert, der Malzrückstand bei 100° mit Wasser behandelt, der Auszug mit Milch vermischt, das Gemisch sterilisiert und eingedampft, das Produkt mit dem diastasereichen ersten Malzauszug vermengt und das Ganze im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft. Eine von Hefelmann ausgeführte Untersuchung ergab 19,3—23,82 % Wasser, 56,34—56,7 % Maltose und Milchzucker, 7,01—12,12 % Dextrin, 5,75—7,56 % Eiweiß, 1,59—1,99 (!) % Fett, 1,96—2,62 % Asche, 0,54—0,77 % Phosphorsäure, 0,52—0,62 % freie Milchsäure. — Der gefundene niedrige Fettgehalt, der nach der Herstellungsart 6—7 % hätte betragen sollen, erklärt sich dadurch, daß sich dem Präparat durch Extraktionsmittel auf gewöhnlichem Wege, z. B. nach dem Verreiben und Trocknen mit Sand u. s. w. nicht ganz entziehen läßt. Erst die Befolgung der von Beger[5]) angegebenen Fettbestimmungsmethode nach Dormeyer lieferte günstige Resultate. Es wurden 5 g Milchmalzextrakt und 5 g Pepsin in Wasser gelöst, 20 ccm 25%ige Salzsäure zugesetzt, mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 302. 2) Münch. med. Wochenschr. 1903, 180. 3) Pharm. Centralh. 1903, 586. 4) Helfenberger Annal. 1902, 162. 5) Dies. Ber. 1902, 504.

und 24 Stunden bei 37—40° C. stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde filtriert und das Filtrat zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Filterrückstand wurde nach dem Trocknen im Soxlethschen Apparat mit Äther extrahiert, dieses Ätherextrat mit dem zum Ausschütteln verwendeten Äther gemischt und dieser abgezogen. Nach dem Trocknen blieben 5,23 % Fett. Reines Malzextrakt auf diese Weise behandelt lieferte 0,68 % Fett, sodaß im Milchmalzextrakt 4,55 % Milchfett vorhanden waren.

Russisches Sanatogen ist nach einer Analyse von Kartschewski[1]) eine Mischung von Caseïn und phosphorsaurem Kalk. Verf. fand folgende Werte:

	Sanatogen »Bauer«	Russisches Sanatogen
Feuchtigkeit bei 110° C. . .	6,01	9,86
Trockensubstanz	93,99	90,14
Stickstoff	13,28	12,01
Eiweißkörper	83,00	75,06
Fett	0,42	0,76
Asche	4,59	8,82
CaO	0,39	4,06
P_2O_5	2,25	3,76
Löslichkeit in kaltem Wasser	vollständig	3,17
Glyzerin (Acroleïnmethode)	vorhanden	—

Über ein neues Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmitteln berichtete Weißbein[2]). Bei dem Verfahren, wie es Klopfer[3]) zur Herstellung seines Kindermehles in Anwendung bringt, bleibt in der Zentrifugentrommel ein Kleberteig, *Weizenmehlextrakt* genannt, zurück, welcher nach G. Baumert von den Eiweißstoffen des Weizenmehles 87,85 %, vom Fett 90 % und von den Mineralstoffen 64,41 % enthält. Das Weizenmehlextrakt wird sofort nach seiner Gewinnung weiter verarbeitet oder konserviert. In ihm sind die für die Ernährung wertvollsten Bestandteile des Weizenmehls und zwar fast 30 % Eiweiß, 2 % Nährsalze und 68 % Kohlehydrate (Stärke) auf Trockensubstanz berechnet, enthalten. Nach dem Trocknen dieses Extraktes in Vakuumapparaten ergibt sich ein Kraftsuppenmehl, das leicht verdaulich und für die Ernährung von heruntergekommenen Personen und Kindern durch seinen hohen Nährwert sehr geeignet ist. Klopfer verwendet dieses Kraftsuppenmehl zur Herstellung von kochfertigen Suppen, Erbswürsten und Armeekonserven. Auch zur Aufbesserung des Brotes ist das Weizenmehlextrakt geeignet, sowie zur Bereitung von eiweißreichen Nährzwiebacken und Teigwaren, wieNudeln, Maccaroni, Suppeneinlagen u. s. w.

Konserven und Konservierungsmittel.

Über die Verwendung von Aluminiumapparaten in der Konservenindustrie. Hotter[4]) hat Aluminium und Kupfer auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Fruchtsäuren geprüft und zwar unter Bedingungen,

1) d. Pharm. Ztg. 1903, 894. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1903, 587.
3) Dies. Bericht 1901, 533. 4) Konserv.-Ztg. 1903, 306.

wie sie beim Herstellen von Fruchtdauerwaren vorkommen. Er erwärmte 2- bezw. 5%ige Lösungen von Essig-, Wein-, Zitronen- und Äpfelsäure in Kupfer- und in Aluminiumgefäßen auf dem Wasserbade oder erhitzte über freiem Feuer, und ebenso kochte er Marmeladen u. s. w. unter gleichen Bedingungen ein. Hotter fand nun, daß die Säuren hierbei das Kupfer viel stärker angreifen, als das Aluminium. Nur Weinsäure greift beide Metalle gleich stark, jedoch wenig an. Er konnte auch die von Ohlmüller und Heise schon gemachte Beobachtung bestätigen, daß bei Verwendung von Gefäßen aus gewalztem Aluminium erst mehr Metall gelöst wird, später aber sich eine schwer angreifbare Oxydschicht bildet. Nach den erhaltenen Resultaten dürfte die Verwendung von Aluminiumgefäßen zur Herstellung von Fruchtdauerwaren in der Praxis auszuprobieren sein.

Als Material zur Auskleidung von Konservendosen wurde früher Celluloselösung (Hydrocellulose in Zinkchlorid oder Alkalihydrocellulose in Schwefelkohlenstoff) empfohlen. Neuerdings wird eine Lösung von Acetylcellulose in Chloroform, mit Kollodium verdünnt, angewendet. Der dadurch entstehende dünne Innenbelag sichert die Konservenbüchsen vor Zerstörung. Die Darstellung der Acetylcellulose geschieht nach patentiertem Verfahren in den chemischen Werken der Gräfl. Henkel-Donnersmarckschen Verwaltung, indem man Hydrocellulose bei 70° C. mit 3%iger Schwefelsäure behandelt, abpreßt und dann ebenfalls bei 70° mit der vierfachen Menge Eisessig übergießt. Unter Wärmeentwicklung tritt heftige Reaktion ein, doch erfolgt erst Lösung der Hydrocellulose, nachdem die Temperatur der Cellulose-Eisessigmischung von 70 auf etwa 60° zurückgegangen ist. Nach völligem Erkalten wird durch Zugabe von Wasser die Acetylcellulose gallertartig abgeschieden, gut ausgewaschen und getrocknet. Sie stellt ein sandiges, in Chloroform, Nitrobenzol u. s. w. lösliches Pulver dar[1]).

Untersuchungen von verschiedenen Gurkensorten in verschiedenem Entwicklungszustande sowie über sauere Gurken; von B. Heinze[2]).

Die Sauerkrautgärung; von C. Wehmer[3]). Die Sauerkrautgärung besteht aus einer nebeneinander verlaufenden Milchsäure- und Alkoholgärung des in dem Krautsafte zu etwa 4% enthaltenden Zuckers. Die Alkoholgärung, die ungefähr die Hälfte des Zuckers zerstört, wird durch Hefen verursacht, die Milchsäuregärung durch ein unbewegliches, nicht Gas bildendes und Gelatine nicht verflüssigendes, fakultativ anaërobes, kurzes Stäbchenbakterium, das bis über 1% Milchsäure erzeugt. Das bewegliche, Gas bildende Bacterium brassicae acidae Conrads hat Verf. nicht gefunden. Bei längerer Einwirkung der freien Säure stirbt das Säuerungsbakterium, das in manchem dem Bacterium Güntheri Lehm. et Neum. ähnelt, bald ab. Die Hefen, von denen Verf. drei Arten

1) Konserven-Ztg. 1903, 242. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 529 u. 577. 3) Centralbl. Bacteriolog. II. Abt. 1903, 625; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 614.

gefunden hat, sind echte untergärige Saccharomyceten. Außer diesen Pilzen kommen in den Krautbrühen noch Penicillium glaucum, Oidium lactis und Mycodermaarten vor, von denen die letzteren dadurch schädlich wirken, daß sie Milchsäure verbrennen, während Penicillium, die echten Hefen und die Milchsäurebakterie diese Säure nicht angreifen.

Verfahren zur Herstellung von Sauerkraut. Zur Erhaltung der weißen Farbe des Sauerkrauts und zur Einleitung der erforderlichen reinen Milchsäuregärung ist es ein Haupterfordernis, dem Gemüse möglichst bald etwa 50 % seines Wassers zu entziehen, wodurch dann zugleich die zwischen den einzelnen Gemüseteilchen befindliche Luft aus den Gärbottichen verdrängt wird. Dieser für das Gelingen des Gärprozesses so notwendigen Bedingung wurde bisher dadurch genügt, daß man dem Kraute Kochsalz zusetzte. Nach vorliegendem Verfahren werden nun dem Sauerkraut an Stelle des Kochsalzes stärker wasserentziehende Mittel, nämlich Alkali- oder Erdalkalisalze bezw. Gemische derselben zugesetzt. Infolge des hierdurch bewirkten schnelleren Wasseraustrittes kann die Arbeit des Eindampfens und die Belastung der Bottiche erheblich vermindert werden. D. R.-P. 134690. Gerhard Beckers & Co., G. m. b. H. in Kempen [1]).

Vakuumtrockenverfahren für gegen Erhitzung empfindliches Gemüse und Obst. Bisher wurde Gemüse oder Obst in Trockenöfen oder Trockenkanälen getrocknet. Bei diesem Verfahren wird aber das Gut dunkel gefärbt und dadurch unansehnlich und minderwertig. Außerdem ist bei diesem Verfahren der Brennstoffverbrauch ein verhältnismäßig hoher. Um diese Übelstände zu vermeiden, wird nach vorliegendem Verfahren zur Trocknung des Gutes abwechselnd Dampf und Wasser, dessen Temperatur nach dem erreichten Trockengrad des Gemüses geregelt wird, verwendet und zwar wird, solange das Obst oder Gemüse noch einen bestimmten größeren Wassergehalt während der Trocknung aufweist, Dampf als Heizmittel benutzt, während nach Entfernung des größten Teiles der Feuchtigkeit Wasser, dessen Temperatur mit dem zunehmenden Trockengrad des Gutes abnimmt, verwendet wird. D. R.-P. 143821. Emil Passburg in Berlin.

Über die Ermittelung von Kupfer in den wieder grün gemachten Hülsenfrüchten; von Carlo Formenti [2]). Verf. empfiehlt bei Anwendung der Methode von A. Gautier eine besonders sorgfältige und genügend lange Calcinierung, um bei der darauf folgenden electrolytischen Bestimmung sogleich das Kupfer völlig rein zu erhalten.

In einer unnatürlich grünen *Spinat-Konserve* fand Bernh. Fischer [3]) 0,08 g metallisches Kupfer pro kg und nicht unbeträchtliche Mengen von Zinn, die aus der Verzinnung der Büchsen in Lösung gegangen waren.

Zinn und Blei in Sardinen; von W. P. H. van den Driessen Mareuw [4]).

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 315. 2) Boll. Chim. Farm. 1902, 154. 3) Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1902, 62. 4) Pharm. Weekbl. 1903, No. 4.

Zur Untersuchung kamen zwei Sardinen in 3 ccm Öl. Beides, Öl sowohl wie Fische, ergab die Anwesenheit von Zinn und Blei.

Ein Färbemittel für Gemüsekonserven bestand aus einer dunkelgrünen, sirupartigen Flüssigkeit, die nach Durien[1]) Glykose, Alkohol und einen grünen Farbstoff (Methylanilingrün), aber kein Kupfersalz enthielt. Wenn sich auch der grüne Anilinfarbstoff nur in kleinen Mengen darin befand, so hält Verf. doch seine Verwendung zum Zwecke der Färbung von Gemüsekonserven für bedenklich.

Untersuchungen über Konservenverderber; von K. v. Wahl[2]).

Über die Anwendung und den Mißbrauch von Nahrungsmittelpräservativen; von W. G. Tucker[3]). Verf. unterzieht die verschiedenen Nahrungsmittelpräservative einer eingehenden Revue und kommt zu dem Schlusse, daß Borax, in den gewöhnlich angewandten Quantitäten, der Gesundheit nicht nachteilig sei. Er glaubt jedoch, daß es besser wäre, den Boraxgebrauch auf ein Minimum, namentlich bei Milchkonservierung, zu beschränken. Bei Nahrungsmitteln jedoch wie Butter, Käse, Rahm, Schinken u. s. w., zu deren Erhaltung nur kleine Mengen des Präservativs notwendig, kann dessen Zusatz ruhig erfolgen. Zusatz von Salicylsäure ist durchaus verwerflich beim Biere wie überhaupt bei Getränken, die in größeren Mengen vertilgt werden. Benzoësäure ist vielleicht eher zulässig, sollte aber auch nicht des öfteren und in größeren Mengen verwendet werden. Sulfide, Formaldehyd und β-Naphtol sollten niemals als Präservative Verwendung finden. Saccharin ist vielleicht ein unschuldigeres Agens. Der Fluoride bedient man sich in Amerika nicht häufig.

Gesundheitsschädlichkeit der Konservierungsmittel. Jeder Zusatz von antiseptischen Mitteln zwecks Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln ist nach Brouardel[4]) zu untersagen. Zu dieser Überzeugung ist Brouardel durch eingehende Untersuchungen gelangt. Er konstatierte vorerst die zunehmende Zahl der Vergiftungserscheinungen, die nach seiner Ansicht auf Rechnung der Substanzen zu setzen sind, welche den Nahrungsmitteln zwecks Erhaltung eines schönen Aussehens u. s. w. zugegeben waren. Er führte weiter aus, daß dieser fortgesetzte Genuß eine eintretende chronische Vergiftung hervorruft, die insbesondere durch Erkrankung der Leber und Nieren zum Ausdruck kommt. Neben der Salicylsäure, die er in Mengen von 0,2 % im Wein, 0,125 % im Bier, 0,16 % in der Butter und 1,1 % in Konfitüren und Fruchtkonserven nachgewiesen hat, bezeichnet er die Borsäure und das Saccharin, sogar den Gyps im Wein als Stoffe, die nicht unerheblich den menschlichen Körper zu schädigen im Stande sind. Vorzüglich leicht reagieren auf diese erwähnten Stoffe: Kinder, Greise, Schwangere und Nervenleidende, die infolge ihrer Konstitution diese Körper nicht so schnell wieder auszuscheiden vermögen. Nach Brouardel wirkt das Saccharin sogar auf Pflanzen giftig. Des-

1) Rev. intern. falsific. 1902, 149. 2) Ber. d. landwirtsch. Versuchsanstalt Augustenberg 1902, 33; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 313. 3) Med. Rev. of Reviews 1903, Febr. 25; d. Biochem. Centralbl. 1903. 4) Konserven-Ztg. 1903, 221.

halb bezeichnet er alle antiseptischen Mittel als Gifte für den menschlichen Organismus und stellt die Eingangs erwähnte Forderung auf, damit die gleiche Ansicht wie andere hervorragende Ärzte und Hygieniker bekundend, die diese Konservierungsmittel als die Gesundheit schädigend ansehen und deshalb gesetzlich verboten wissen wollen.

Zur spektroskopischen Bestimmung der Borsäure wird nach Muraro[1]) von einer 0,02 %igen Borsäurelösung zu 50 ccm Wasser so viel aus einer Bürette zugesetzt, bis im Spektroskope die für Bor charakteristischen Streifen B (α) und B (β) sichtbar werden. Das Gleiche geschieht mit der zu untersuchenden Lösung, und man erhält den Borsäuregehalt derselben aus dem Verhältnisse der angewendeten Mengen der beiden Lösungen. Dieser darf jedoch nicht zu sehr von dem der Vergleichslösung abweichen, sodaß man gegebenenfalls eindampfen oder verdünnen muß. Kalium-, Natrium- und Magnesiumsalze hindern die Anwendung der Methode nicht; die Lösung muß dann mit Salzsäure angesäuert werden. Die Salze von Calcium und anderen Metallen müssen mit ammoniakalischem Ammoniumkarbonat gefällt werden. Verf. empfiehlt die Methode besonders für Mineralwässer.

Neue Methoden zur Bestimmung der Borsäure. Behandelt man borsäurehaltige Lösungen mit Curcumin oder Curcuma und Oxalsäure, so tritt, wie Cassal und Gerrans[2]) mitteilten, beim Verdampfen zur Trockne auf dem Wasserbad eine intensiv fuchsinrote Farbe auf, verschieden von der, welche bei der gewöhnlichen Borsäure-Curcumareaktion bemerkt wird. Sie hält auch ziemlich lange an (über 10—12 Stunden) und verschwindet erst bei langem Stehen ganz allmählich; die äußerst scharfe Reaktion eignet sich zum Nachweis minimaler Mengen von Borsäure. Der Farbstoff wird leicht und unverändert von Alkohol und Äther gelöst, durch viel Wasser zerstört und mit Alkali intensiv blau gefärbt. Dieses Blau ist anders als das, welches man beobachtet, wenn der bei der gewöhnlichen Curcumaprobe erhaltene »rosenrote« Farbstoff mit Alkali behandelt wird. Um in Milch oder anderen Nahrungsmitteln Borsäure nachzuweisen, ist ein vorheriges Einäschern ratsam. Die Asche behandelt man sodann mit einigen Tropfen von 1. verdünnter Salzsäure, 2. einer gesättigten Oxalsäurelösung und 3. einer alkoholischen Lösung von Curcumin oder gewöhnlicher Curcuma, dampft auf dem Wasserbad ein und löst in wenig Alkohol. Bei geringen Mengen Borsäure muß vor dem Eindampfen und Veraschen etwas Baryumhydratlösung bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt werden. Ätznatron und Ätzkali, sowie große Mengen Natrium- und Kaliumsalze beeinträchtigen die Farbstoffbildung. Die Verff. haben die beschriebene Methode erfolgreich zur quantitativen Bestimmung der Borsäure angewendet. Die »rosenrote«, durch Einwirkung von Borsäure auf Curcumin erhaltene Substanz hat

1) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 281.
2) The British Food Journ. IV, 1902, 206—216; d. Pharm. Ztg. 1903, 77.

Schlumberger »Rosocyanin« benannt, auch als charakteristische dunkelrote Kristalle, mit einem Stich in das Grünliche bei reflektiertem Licht, zum Kristallisieren gebracht. Cassal und Gerrans konnten wegen Mangels an Zeit nicht erforschen, ob der weiter oben beschriebene fuchsinrote Farbstoff und Schlumbergers Rosocyanin identisch sind. Nach zahlreichen Experimenten empfehlen sie folgendes Verfahren zur Bestimmung der Borsäure: 15—20 g der zu untersuchenden Substanz (Milch u. s. w.) werden mit einer gesättigten Baryumhydratlösung stark alkalisch gemacht, sodann in einem Paraffinbad bei ungefähr 105° C. eingetrocknet, verkohlt, zerrieben, schwach mit Salzsäure angesäuert und nach und nach mit kleinen Mengen heißem Wasser ausgezogen. Man filtriert in eine 100 ccm-Flasche, bringt Filter und Rückstand in die Platinschale zurück, macht mit Baryumhydroxyd alkalisch und äschert vollständig ein. Die Asche wird in wenig 25 %iger Salzsäure gelöst, in die 100 ccm-Flasche filtriert, nachgespült und mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Aschenlösung werden in einer Porzellanschale mit 10—15 g Sand (Silbersand geglüht, gekocht mit 25 %iger Salzsäure, gewaschen und getrocknet) verrührt, mit Baryumhydratlösung alkalisch gemacht und in einem Paraffinbade unter zeitweiligem Rühren eingedampft. Die Zugabe von Sand ist für den Eintritt der Reaktion von Wichtigkeit. Nach dem Eintrocknen der Mischung wird mit 25 %iger Salzsäure gerade angesäuert, 2 ccm einer gesättigten Oxalsäurelösung und 2 ccm einer alkoholischen Lösung von Curcumin (1 g zu 1 l) zugegeben, innig gemischt und im Paraffinbad zur Trockne verdampft. Über die Porzellanschale wird ein Trichter gestülpt, dessen Röhre mit einem mit Baryumhydratlösung teilweise angefüllten und durch kaltes Wasser abgekühlten Kugelapparat verbunden ist. Man saugt nun so lange langsam Luft hindurch, bis der Schaleninhalt vollständig trocken ist; sodann gibt man noch 1 ccm Curcuminlösung hinzu, mischt und trocknet. Dem Rückstand entzieht man den gebildeten Farbstoff durch wiederholt zugesetzte kleine Mengen von Alkohol und filtriert in eine Flasche. Der Inhalt des Kugelapparates wird zu dem Sand der Schale gegeben, wenn nötig mit Baryumhydroxyd alkalisch gemacht und eingetrocknet. Man behandelt sodann wie vorher mit Salzsäure, Oxalsäure und Curcuminlösung, bringt zur Trockne, zieht mit Alkohol aus und filtriert in die zuerst erhaltene Farbstofflösung. Zur Herstellung der Kontrollösung nimmt man 10 ccm konzentrierte Borsäurelösung von bekanntem Gehalt (1 ccm = 0,1 mg B_2O_3) und behandelt diese in der schon beschriebenen Weise; die so erhaltene alkoholische Farbstofflösung wird zu 200 ccm aufgefüllt. Die aus der Milchasche erhaltene Farbstofflösung, welche unter 100 ccm gehalten wurde, muß mit Alkohol verdünnt werden, bis die Farbenintensität mit der der Kontrollösung übereinstimmt; der Borsäuregehalt wird durch Rechnung gefunden. Der Vergleich der Farbentöne wird in zwei gleich weiten Glasröhren von etwa 1 cm Durchmesser, die senkrecht zu einer weißen Porzellanplatte stehen, vorgenommen. Es kommt manchmal vor, daß beim Ver-

gleich der beiden Lösungen die Orangenfärbung, verursacht durch einen Überschuß von Curcumin, bei der einen oder der anderen Lösung etwas hervortritt; in diesem Fall muß mit Vorsicht noch etwas Curcumin zugegeben werden. Die Verff. haben eine Anzahl Versuche mit bekannten Mengen von Borsäure oder Boraten gemacht und ihre Methode genau und zuverlässig gefunden. Die Versuche zeigten ferner, daß der Verlust an freier Borsäure beim Verdampfen der Lösungen größer ist, als man allgemein annimmt. Die Anwendung des Trichters und Kugelapparates sind daher nötig.

Sind Borsäure und Borax wirkungs- und gefahrlos für den Organismus?; von E. Rost[1]). Verf. sieht in dem Bestreben, diese Frage sicher zu beantworten, die Arbeit, welche der medizinische Fachmann zur Schaffung einer Unterlage für den Gesetzgeber zu tun hatte. Auf Grund seiner eigenen Versuche am Menschen und am Tier und unter Berücksichtigung anderer Untersucher (unter denen neuerdings Fr. Hofmann, Merkel, v. Noorden zu nennen sind) beantwortete Verf. diese Frage verneinend und hält u. A. gegenüber Liebreich, der sich auf das Entschiedenste gegen diese Anschauung ausgesprochen hat, folgendes aufrecht, indem er die einzelnen Angriffe Liebreichs für jedermann zur eigenen Prüfung auf ihren sachlichen Wert darstellt und sie widerlegt: 1. Die Borverbindungen rufen beim Tier unter gewissen Umständen Erbrechen hervor. 2. Diarrhöe gehört zum typischen Wirkungsbild der Borverbindungen, sodaß auch beim Menschen mit der Möglichkeit der Erzeugung von diarrhöischen Zuständen zu rechnen ist, wofür auch die neueren klinischen Erfahrungen Merkels sprechen. 3. Den Borverbindungen kommt eine die Ausnutzung der Nahrung herabsetzende Wirkung im Tier- und Menschenversuch zu. 4. Die sowohl beim Tier als beim Menschen beobachtete Abnahme des Körpergewichts ist die Folge der Aufnahme von Borsäure und Borax. 5. Die Ausscheidung der Borverbindungen aus dem Körper des Menschen vollzieht sich so langsam, daß mit der Anhäufung derselben im Körper zu rechnen ist.

Ein neuer Beweis für die Unschädlichkeit der Borsäure; von O. Liebreich[2]). Ein wesentlicher Beweis für die Harmlosigkeit der Borsäure soll folgender von v. Noorden berichtete Fall sein: Eine schwächliche Krankenpflegerin verschluckte 9—10 g Borsäure und kam mit Magenschmerzen, Durchfällen und einem einige Wochen anhaltenden Magenkatarrh davon. Dieser Fall zeigt ziemliche Übereinstimmung mit der Pollischen Mitteilung über einen Soldaten, der ohne nachteilige Wirkung 25 g Borsäure verschluckte.

Über eine neue Reaktion des Formols, welche dessen Nachweis in den Nahrungsmitteln ermöglicht; von Manget und Marion[3]). Den Nachweis von Formol in der Milch führt man in der Weise, daß man diese mit etwas Amidol oder Amidophenol bestreut. Die normale, karbonat- und boraxhaltige Milch wird nach einigen Mi-

---

1) Deutsch. med. Wochenschr. 1903, 115 u. 137; d. Biochem. Centralbl. 1903, 334. 2) Therap. Monatsh. 1903, März. 3) Compt. rend. 135, 584.

nuten lachsfarben, die formolhaltige Milch dagegen kanariengelb, welche Färbung noch in einer Verdünnung von 1:50000 sichtbar ist. In Fleischgelees wird das Formol dadurch nachgewiesen, daß man eine Probe der verflüssigten Bouillon mit einigen Amidolkristallen versetzt und schüttelt. Die formolhaltige Bouillon färbt sich gelb und auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak sodann schmutziggelb, während die formolfreie Bouillon eine matt rotbraune Färbung annimmt, die durch einen Tropfen Ammoniak in Blau umschlägt.

Über die Verwendbarkeit von Fluornatrium gegen Pilze. Zur Konservierung von Pflanzen und Tieren empfiehlt Th. Bokorny[1]) an Stelle von Spiritus 2 %ige Fluornatriumlösung zu verwenden. Verf. übergoß frisches Fleisch mit 2 %iger Fluornatriumlösung und ließ dasselbe in einem bedeckten Gefäße stehen. Nach 3 Jahren war keine Spur von Fäulnis- oder sonstigen Bakterien zu beobachten, die Lösung war klar. Ebenso verhielten sich Pflanzenblätter, sie waren nach 3 Jahren noch intakt, grün und ohne alle Pilzvegetation. Verf. stellte noch Versuche über die Wirkung von Fluornatrium gegenüber Bakterien und Hefe an. Angewendet wurden 0,1, 0,2, 0,5 und 1 %ige Lösungen. In je 500 ccm wurden je 50 g Preßhefe gebracht. Die 0,1 %ige Fluornatrium-Lösung zeigte sich nach 7 Tagen trübe. Nach Ausweis der mikroskopischen Untersuchung war die Trübung hervorgerufen durch Bakterien, Schimmelfäden und Hefe. Durch 0,1 % Fluornatriumlösung war das Bakterienwachstum demnach nicht verhindert, die Hefe selbst war noch lebenskräftig. In der 0,2 %igen Lösung wuchsen keine Bakterien mehr. Die Lösung zeigte nach 7 Tagen eine Pilzhaut, welche nur aus größeren Pilzen (Schimmelfäden, ausgewachsener Hefe) nicht aus Bakterien bestand. Die Hefe war noch lebenskräftig. In 0,5 und 1 %iger Fluornatriumlösung stirbt die Hefe binnen 7 Tagen ab.

Getreide, Mehl, Brot und Backwaren.

Bei den Stärkebestimmungen nach der Methode von Dennstedt und Voigtländer werden nach den Angaben Wittes[2]) bei der Anwendung auf Getreidemehle stets etwa 4 % niedrigere Werte als nach der bisherigen gewichtsanalytischen und der von Baumert und Bode angegebenen, die auf der Aufschließung unter Druck, Lösung mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol beruht, erhalten. Diese Abweichung ist nach der Meinung Dennstedts und des Verf. auf den Gehalt der Mehle an noch nicht näher bekannten Körpern, die zwischen Stärke und Dextrin stehen, zurückzuführen. Bei der Ausführung der Bestimmungen muß die von Dennstedt angegebene Vorbehandlung mit Alkohol und Äther stattfinden, um vergleichbare Farbentöne zu erhalten. Während Dennstedt zur Herstellung der Stärkelösung nur einfaches Kochen empfiehlt, weil

1) Pharm. Centralh. 1903, 91.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 625.

bei der Druckbehandlung Stoffe in Lösung gehen können, die die reine Blaufärbung stören, empfiehlt Verf. die Druckbehandlung und entfernt die genannten pektin- und gummiähnlichen Stoffe durch Behandlung mit 2 %iger heißer, alkoholischer Kalilauge, Filtration durch Asbestfilter, Nachwaschen mit heißem Alkohol, Zusatz von Wasser und Neutralisieren mit 1 %iger Milchsäure. Da bei der Druckbehandlung auch die Stärkecellulose sich löst, so darf man, um genaue Farbenunterschiede zu erhalten, nur 2,5 statt 5 ccm zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit verwenden. Schließlich macht Verf. noch darauf aufmerksam, daß bei den hochprozentigen Mehlen die Methode genaue Resultate nicht geben kann, weil 1 ccm Verdünnung bereits ungefähr 9 % und mehr Gehalt an Stärke entspricht. Bei Gehalten von 50—40 % Stärke sind die Ergebnisse schon besser, aber einige Genauigkeit kann erst bei Werten von 30 % abwärts erhalten werden, wo 1 ccm Verdünnung etwa einer Differenz im Stärkegehalte von 2 % entspricht.

Beiträge zur Methodik der Stärkebestimmung und zur Kenntnis der Verdaulichkeit der Kohlenhydrate; von St. Weiser und A. Zaitschek[1]). Verff. bestimmten den Fehler, der bei Bestimmung der Kohlenhydrate in Futter- und Nahrungsmitteln dadurch verursacht wird, daß bei Lösung der Kohlenhydrate (Stärke) im Autoklaven ein Teil der Pentosane gelöst wird, welcher, bei der Inversion in Pentosen verwandelt, die Fehlingsche Lösung ebenfalls reduziert. Zu diesem Zweck bestimmten Verff. die Reduktionsfähigkeit der Arabinose und Xylose, wobei sich ergab, daß die Arabinose die Fehlingsche Lösung etwas schwächer, die Xylose etwas stärker reduziert, als die Glukose. Der Unterschied in der Reduktionsfähigkeit beläuft sich jedoch nur auf Milligramme, sodaß also der Mittelwert, welcher sich aus der Reduktionsfähigkeit der Xylose und Arabinose ergibt, mit den Reduktionswerten der Glukose fast vollkommen übereinstimmt. Auf Grund dieser Tatsache eliminieren Verff. den bei Bestimmung der Kohlenhydrate durch die in Lösung gegangenen Pentosane verursachten Fehler derart, daß sie nach Aufschließung der stärkehaltigen Substanz und Inversion der erhaltenen Lösung in derselben die gesamte Reduktionsfähigkeit nach Pflügers Methode gewichtsanalytisch bestimmen, in einem separaten Teile der Lösung die Menge der Pentosen ermitteln, welche von der erhaltenen gesamten Dextrosemenge in Abzug gebracht werden. Die so erhaltenen korrigierten Werte sind in solchen Fällen, wo die untersuchte Substanz pentosanreich ist (z. B. Heu, Stroharten), nicht unwesentlich. Im zweiten Teile ihrer Arbeit untersuchten Verff., ob bei Bestimmung der Kohlenhydrate im Kote der Säugetiere und Vögel fremde reduzierende Substanzen keine störende Wirkung ausüben. Zu diesem Zwecke wurden die Fäces verschiedener Tiere im Autoklaven bei 3 Atmosphären Druck 3—4 Stunden mit Wasser behandelt, die Lösung mit Salzsäure invertiert und nachher in 2 Teile geteilt. Zu einem

1) Pflügers Arch. 93, 1902, Heft 3/4; d. Biochem. Centralbl. 1903, 137.

Teile wurden nach der Methode von Udranszky und Koch etwas konzentrierte Salzsäure und Phosphorwolframsäure in 10 %iger wässeriger Lösung solange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nach 12stündigem Stehen wurde filtriert, die Reduktionsfähigkeit der annähernd neutralisierten Lösung bestimmt. Der andere Teil der invertierten Lösung wurde mit destilliertem Wasser bis zum gleichen Volumen versetzt und die Reduktionsfähigkeit ebenfalls bestimmt. Die an verschiedenen Futtermitteln und Fäces ausgeführten Versuche ergaben, daß die aus diesen erhaltenen Extrakte mit oder ohne Phosphorwolframsäure gleiche Mengen Kupfer reduzieren. Zu den Lösungen, die beim Behandeln der Fäces mit Wasser unter Druck und bei nachfolgender Inversion entstehen, sind also durch Phosphorwolframsäure fällbare, reduzierende, nicht zuckerartige Substanzen nicht enthalten. Die Stärke kann daher in den Fäces der Säugetiere und Vögel genau nach derselben Methode bestimmt werden, als in den Futtermitteln, also ohne jeden Zusatz von Phosphorwolframsäure oder eines anderen Fällungsmittels. Im Besitze einer zuverlässigen Stärkebestimmungsmethode ermittelten Verff. im III. Teil ihrer Arbeit die Ausnützung der reinen Stärke in einer größeren Anzahl von Tierversuchen. Durch Bestimmung der Ausnützung der Rohfaser, Stärke, Pentosane und des analytisch nicht bestimmten Restes = [N-freie Extraktstoffe — (Cellulose + Stärke + Pentosane)] erhielten sie ein detailliertes Bild über die Ausnützung der gesamten Kohlenhydrate. Es ergab sich dabei, daß die Stärke bei allen Tierarten am besten, der analytisch nicht bestimmte Rest, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht aus Kohlenhydraten bestehend, am schlechtesten verdaut wurde. Zwischen der Ausnützung der »reinen« Stärke, also mit Berücksichtigung der mitgelösten Pentosane bestimmt und der »nicht korrigierten« Stärke ergaben sich oft nicht unwesentliche Unterschiede. Zwischen der Ausnützung der Rohfaser und der Pentosane fanden Verf. einen Zusammenhang, indem bei einer besseren Ausnützung der Rohfaser auch von den Pentosanen mehr verdaut wurde.

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln bezw. zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes derselben bedient man sich nach Mallée[1]) zweckmäßig einer Flasche von ca. 5 l Inhalt; dieselbe ist verschließbar durch einen einfach durchbohrten Stopfen, durch welchen ein mit Marke versehenes, an der unteren Grundfläche des Stopfens endendes Trichterrohr hindurchgeht. Zur Ausführung der Bestimmung wägt man ca. 3,5 kg gut gereinigter Kartoffeln genau ab, bringt sie in die Flasche, füllt diese bis zum Hals mit Wasser, setzt den Stopfen mit dem Trichterrohr auf, nimmt das austretende Wasser bis zur Marke fort und wägt die Flasche nebst Inhalt; da das Gewicht der leeren wie auch der mit Wasser gefüllten Flasche bekannt ist, so läßt sich hieraus das spezifische Gewicht der Kartoffeln in bekannter Weise berechnen.

Über die Ausnutzung von Erbsen im Darmkanal des Menschen bei

---

1) Chem. Centralbl. 1903, II, 1091.

weichem und hartem Kochwasser; von Albr. Richter[1]). Die Erfahrung hat gelehrt, daß zum Kochen von Speisen ein weiches Wasser ungemeinen Vorzug vor dem harten besitzt. Inwieweit aber diese in der Literatur ziemlich allgemein gehaltenen Angaben wirklich berechtigt sind, und inwieweit der Härtegrad tatsächlich den Nahrungswert der Speisen beeinträchtigt, das ist bisher noch nicht näher untersucht worden. Diesbezügliche Versuche des Verfs. ergaben folgendes: Bei hartem Kochwasser werden alle Hauptbestandteile der Erbsen schlechter ausgenutzt als bei weichem. Die schlechtere Ausnutzung ist teilweise direkt auf die Entstehung von Erdsalzalbuminaten und Erdsalzseifen zurückzuführen, die der Aufschließung durch das Kochen und der Auflösung durch die Verdauungssäfte erheblichen Widerstand entgegensetzen, teils sind die durch die Erdsalze (besonders das Magnesiumchlorid) und ihre Verbindungen bewirkten Verdauungsstörungen im klinischen Sinne für die schlechte Ausnutzung verantwortlich zu machen. Magnesiahärte, durch Chloride hervorgerufen, stört durch den widerlich kratzenden bitteren Nachgeschmack. Der länger dauernde Genuß solchen Wassers ist hygienisch zu beanstanden.

Über die hauptsächlichsten eßbaren Leguminosen der französischen Kolonien; von Balland[2]).

Zur Wertbestimmung der Linsen; von Paul Süss[3]). Verf. fand, daß der sehr große Preisunterschied zwischen großen und kleinen Linsen nicht dem Nährwert derselben entsprechend ist. Die kleinkörnigen Linsen stehen im Preise weit niedriger als die großkörnigen. Die Menge der Schalen und der Rohfaser wies bei kleinkörnigen und großkörnigen Linsen keinen Unterschied auf. Es müssen demnach die Schalen bei den kleinkörnigen Linsen entsprechend dünnwandiger sein. Bestimmung der Nährstoffe und Ausnutzungsversuche hat Verf. nicht gemacht.

Die Eiweißkörper des Maiskornes; von Donard und Labbé[4]). In Fortsetzung ihrer Arbeiten über die Eiweißkörper des Maiskornes[5]) haben Verff. entölten und getrockneten Mais, der in diesem Zustande 14,62 % an Gesamt-Proteïn enthielt, mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (3 g Kali in 1 l 70 %igem Alkohol) in der Kälte erschöpft und 9,84 % an löslichen Eiweißkörpern erhalten. Diese setzen sich aus mindestens 3 verschiedenen Substanzen zusammen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Amyl- und Äthylalkohol getrennt werden können. Beim aufeinander folgenden Behandeln von entöltem Mais mit beiden Alkoholen und schließlich mit kalihaltigem Alkohol erhielten Verff. folgende Mengen an Eiweißkörpern: 4,82 % Maisin α, 1,32 % Maisin β, 1,33 % Maisin γ. Da das in Amylalkohol unlösliche Maisin β bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen mit Amylalkohol in Lösung geht unter Umwandlung in Maisin α, schließen Verff., daß die drei Maisine nahe verwandt sind und mutmaßlich nur durch den Grad der Hydratation unterschieden sind.

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Teile des Maiskornes; von C. G. Hopkins, L. H. Smith und E. M. East[6]).

1) Arch. f. Hyg. 1903, Bd. 46, 264. 2) Compt. rend. 1903, 136, 934; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 757. 3) Arb. Königl. Hygien. Instit. Dresden 1903, 1. 4) Compt. rend. 1903, 137, 264; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 754. 5) Dies. Bericht 1902, 579. 6) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 25, 1166; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 756.

Nährmittel aus Manihot; von Balland[1]).

Über Beobachtungen an Handelsmohnen berichtete Hockauf[2]). Zunächst fand er, daß zu Mohnstrudeln, die fadenziehend geworden waren und einen widerlichen Geruch und Geschmack angenommen hatten, Mohn verwendet worden war, der eine Verunreinigung mit dunkler Erde erfahren hatte. Ein aus dieser Mohnprobe gebackener Mohnstrudel wurde sehr schnell fadenziehend. Die Asche in den zwei in Betracht kommenden Proben betrug 25,3 bezw. 15,9 %, das in Salzsäure Unlösliche 17,0 bezw. 9,3 %. Eine dritte, als Graumohn bezeichnete Probe enthielt stecknadelkopfgroße Körnchen von gelblicher Farbe und die Mohnkörner waren graulich, die netziggrubige Oberfläche war ganz verdeckt durch feine anhaftende Erdpartikelchen. Es fand sich ein Zusatz von geschlämmter Ockererde. Die Asche betrug 7,1 %, während reine, nur geringe Mengen Mohnkapselfragmente enthaltende Proben Aschemengen von ungefähr 6 % aufwiesen. In drei anderen Mohnproben fand Verf. bis zu 1 % fremde Sämereien, namentlich Chrysanthemum inodorum, Anthemis sp., Lampsana communis, Chenopodium album, Chenopodium Bonus Henricus und Setaria; in geringer Menge waren vorhanden Valerianella sp., Lactuca sp., Cirsium sp., Cichorium Intybus, Paspalum stoloniferum, Panicum sp., Agrostis sp., Rumex sp., Galium sp., Brassica und Hyoscyamus niger, von letzteren 15 Körner in etwa 250 g Mohn. Bereits Harz erwähnt das Vorkommen von Bilzenkrautsamen im Mohne. Vielleicht lassen sich auf solche Verunreinigungen die in der Literatur angeführten Fälle von Vergiftungen durch Mohnsamen erklären.

Über amerikanische Weizen-Ausreuter; von A. L. Winton[3]).

Über den Säuregrad und über andere analytische Daten von verschiedenen Getreidemehlen; von Arn. Fachinato[4]). Den Wassergehalt fand Verf. bei 5stündigem Erhitzen bei 104—105° zu 12,6 bis 15 % und hält denselben für die verschiedenen Mehlsorten für nicht charakteristisch genug, zumal derselbe von der Art der Aufbewahrung der Produkte abhängt. Wichtiger ist die Bestimmung der gesamten wasserlöslichen Substanz (3,42—14,4 %). Bessere Mehlsorten zeigten ziemlich gleiche, niedrige Werte, die sich bei schlechteren Sorten, jedoch nicht gleichmäßig, steigerten. Die Bestimmung des Säuregrades im alkoholischen Extrakte unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator ist am meisten zu empfehlen. Der alkoholische Extrakt ist zur Bestimmung der Acidität mehr zu empfehlen als der wäßrige, da bei letzterem durch Fermentwirkung die Acidität erhöht werden könnte. Aus dem Säuregrad ist nach Ansicht des Verfs. eher die Güte des Mehles zu beurteilen als aus dem Aschengehalt. Bei beschädigten Mehlen ist die mikroskopische Prüfung natürlich von erheblichem Werte.

Über die Fettsubstanzen und die Acidität der Mehle; von M.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903 (6), 316; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1006. 2) Chem.-Ztg. 1903, 811. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 433. 4) Gaz. chim. Ital. 1903, 32, II, 543.

Balland[1]). Die Fettsubstanzen der frischen Mehle bestehen aus einem sehr flüssigen Öl und festen Fettsäuren mit verschiedenen Schmelzpunkten. Im Laufe der Zeit verschwindet das Öl und vermehren sich die Fettsäuren. Das Verhältnis von Öl zu Fettsäuren läßt sich dadurch bestimmen, daß aus dem ätherischen Extrakt, dem Gesamtfett, die Fettsäuren sich durch 95 % Alkohol lösen lassen, das Öl nicht. Allmählich verschwinden auch die Fettsäuren, und in ganz alten Mehlen findet man keine mehr. Die Umwandlung der Öle in Fettsäuren vollzieht sich nicht nur in dem Mehl selbst, sondern auch in dem ätherischen Extrakt. Die Acidität des Mehles wächst mit dem Alter und beruht im wesentlichen auf der Anwesenheit der Fettsäuren. Je mehr Fettsubstanzen ein Mehl enthält, desto veränderlicher ist es.

Serum zum Nachweis des Mutterkorns erhält man nach D. Ottolenghi[2]) aus Kaninchen durch intravenöse Injektion von Mutterkornextrakten, in physiologischer Kochsalzlösung gelöst. Dieses Serum gibt mit wässrigen Extrakten des Mutterkorns einen deutlichen Niederschlag. Auf diese Weise denkt Verf. Mutterkorn auch im Mehl und im Brot nachweisen zu können, zumal sich die Mutterkornsera völlig inaktiv gegen die wässrigen Extrakte von Getreidemehlen erwiesen.

Die Wicken im Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung; von Alb. Scala[3]). Im Mittel ergaben die drei vom Verf. untersuchten Wickenarten bei 90° getrocknet (Wassergehalt 7,65 bis 12,24 %) 2,3—2,8 % Mineralstoffe, 17,7—27,3 Gesamt-N-Substanz, 6,0—7,2 % Lösliche N-Substanz, 6,0—6,8 % Albumin, 6,8 bis 12,0 % Legumin, 1,0—1,3 % Fett, 3,7—10,7 % Holzfaser, 64,8—68,8 % Stärke und 3,4—5,5 % Pentosane. Die Asche enthielt 25—30 % Kalium (K), 26—39 % Phosphorsäure (PO_4), 5—7 % Schwefelsäure (SO_4), 2,4—5 % Chlor (Cl), 3—5,6 % Calcium (Ca), 4,5 % Magnesium (Mg), neben geringen Mengen Kieselsäure, Eisen, Aluminium und Natrium. Die Wicken besitzen demnach großen Nährwert, sind frei von giftigen Bestandteilen und eignen sich als Zusatz zu schlechteren Getreidemehlen, zumal ihr unangenehmer Geschmack sich nach Verf. beseitigen lassen dürfte. In dieser Hinsicht gaben Versuche mit Salzsäurewasser, Alkohol, Äther, Chloroform und besonders schwefliger Säure ganz befriedigende Resultate. Zur quantitativen Bestimmung von Wickenmehl im Getreidemehl könnte die Bestimmung des Legumingehaltes — denselben ermittelt man durch 12stündige Einwirkung in 4 %iger Kochsalzlösung — dienen. Der Gehalt an Legumin beträgt bei Getreidemehlen für die verschiedenen Qualitäten 0 bis höchstens 1,6 %, bei Leguminosen je nach den betreffenden Samen 11—18 %.

Studien über Weizenmehl; von Th. Kosutany[4]).

Zum Nachweise einer Verfälschung des Weizenmehles empfiehlt

---

1) Compt. rend. 1903, 724; d. Biochem. Centralbl. 1903. 2) Atti della R. Accad. dei Fisiocrit 1903, 15. 3) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 36, 695. 4) Apoth.-Ztg. 1903, 484.

G. Volpino[1]) eine neue Methode. Durch Versuche konnte er feststellen, daß beim Auswaschen des Klebers aus Mischungen von Weizenmehl mit anderen Mehlen, die vorher durch feine Siebe gegeben waren, die Menge des erhaltenen Klebers annähernd der Menge des in der Mischung vorhandenen Weizenmehles entsprach. Ferner konnte er feststellen, daß im Weizenmehle die Menge der in Wasser unlöslichen, nicht als Kleber auswaschbaren Stickstoffsubstanzen nicht mehr als 0,2 % betrug, während sie bei Roggen-, Gersten-, Reis- und Maismehl ungefähr 6 % ausmachte. Er verfährt daher folgendermaßen: 30 g Mehl werden nach der Siebung mit möglichst wenig Wasser zu einem Teige angemacht, der Kleber unter dem Wasserstrahl ausgewaschen und das Waschwasser in einer untergestellten Schale gesammelt, durch ein Stück grobe Leinwand filtriert, um etwa verloren gegangenen Kleber zu sammeln, und dann mit der Luftpumpe durch ein Asbestfilter filtriert. Der Filterrückstand wird eine Stunde lang bei 100° getrocknet und in 2 g der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Durch Multiplikation mit 6 erhält man die Proteïnmenge. Beträgt diese mehr als 0,2 %, so ist das Weizenmehl als verfälscht anzusehen. Mikroskopisch ist dann die Art des zugesetzten Mehles festzustellen und daraus die Menge des Zusatzes zu berechnen. Nach den Bestimmungen des Verf.s ist die Menge der in Betracht kommenden Proteïnstoffe bei Maismehl 6,5 %, bei Gersten- u. Reismehl 6,0 %, bei Roggenmehl 5,0 %. Läßt sich die Art des zugesetzten Mehles nicht feststellen, so benutzt man den Mittelwert 5,88 % und erhält gute Annäherungswerte. Weitere Versuche haben ergeben, daß auch in verdorbenen Weizenmehlen, selbst da, wo sich der Kleber nur noch schlecht auswaschen läßt, die Menge der nach der vorgeschriebenen Methode erhaltenen Proteïnstoffe nicht wesentlich größer ist, namentlich solange die Verderbnis nicht zu weit vorgeschritten ist. Nach einmonatiger Aufbewahrung im feuchten schimmligen Raume betrug sie 0,3 %.

Die Verwendung der biologischen Methode zur Auffindung der Hülsenfruchtmehle; von E. Bertarelli[2]). Verf. hat festgestellt, daß man nach Behandlung von Kaninchen mit Albumosen von Zuckererbsen, Linsen, Bohnen und Wicken für die entsprechenden Aufgüsse spezifische, präzipitierende Sera erhalten kann. Diese Spezifität ist quantitativ absolut, nicht aber qualitativ. Will man für Wicken und andere Albumosen spezifische Sera erhalten, so muß die Behandlung einige Monate lang fortgesetzt werden, doch können die präzipitierenden Eigenschaften im Serum schon viel früher zutage treten. Das erhaltene Serum ist übrigens spezifisch präzipitierend für die verschiedenen Sorten von Leguminosen, die mit den zur Behandlung des Serum liefernden Tieres gebrauchten verwandt sind. Die Konservierung dieser Sera ist sehr schwierig und in kurzer Zeit geht die Sensibilität verloren.

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1089.
2) Zentrbl. f. Bakt. u. Parask. 1903, Abt. II, B. 11, 8.

Über die Beziehungen zwischen dem Kleber und dem Gesamt-Stickstoffgehalt der verschiedenen Weizenarten; von E. Fleurent[1]).

Weizenkleber. Th. Kosutány[2]) berichtete über eine größere Reihe von Versuchen, die sich mit dem Verhalten des Weizenklebers beim Auswaschen zum Zwecke seiner Bestimmung, mit den Veränderungen, die er beim Aufbewahren des Weizens und des Mehles erfährt, mit seinem Verhalten gegen Alkohol, seiner Bildung während der Samenentwickelung, seiner chemischen Natur, seiner Bedeutung bei der Brotbereitung und endlich mit dem Einfluß des Klimas auf den Klebergehalt und das Entstehen glasigen, bezw. mehligen Weizens beschäftigen. Verf. empfiehlt, bei vergleichenden Bestimmungen den mit Wasser angerührten Teig gleichmäßig lange stehen zu lassen, da der Kleber längere Zeit zu seiner Hydratisierung braucht, und nicht den feuchten, sondern den getrockneten Kleber zur Wägung zu bringen. Er vertritt die Ansicht, daß das Gliadin nur ein Hydrat des Glutenins ist, und daß möglicherweise die übrigen Kleberbestandteile sich nur durch ihren Gehalt an Sauerstoff und Hydratwasser von einander unterscheiden.

Gewinnung von Kleber in unveränderter Form. Dieses Verfahren beruht abweichend von den früheren darauf, daß die Teigbildung bei der Behandlung des Mehles von vornherein umgangen wird, der Kleber mithin Mehlbestandteile nicht einschließen kann, die durch Auswaschen doch nicht vollständig entfernt werden können. Das Mehl wird mit Wasser in einen dünnen Schlamm verwandelt, in welchem der Kleber durch eine mechanische Bewegung, ähnlich dem Ausbuttern und der Gewinnung des Fibrins aus Blut, in die unlösliche Form gebracht und in dieser Form direkt gewonnen wird. Hierbei wird der Kleber als Klumpen ausgeschieden, welche z. B. durch Zerreißen zerkleinert und nach Einstäuben mit Mehl getrocknet und gemahlen werden. D. R.-P. 147050. J. Wilms, Halbstadt, Rußland.

Verfahren zur Herstellung eines Backmehles aus Kartoffeln. Gedämpfte Kartoffeln werden in ungeschältem und zerkleinertem Zustande zunächst der Einwirkung eines Vakuums ausgesetzt, worauf man in den dieselben enthaltenden Kessel heiße, trockene, indifferente Gase, insbesondere Kohlensäure einleitet. Das so erhaltene Produkt wird schließlich auf mechanischem Wege unter gleichzeitiger Absonderung der Schale zerkleinert. D. R.-P. 141471, Hermann Königsdorf, Burg bei Magdeburg.

Über einige als Nahrungsmittel verwendete exotische Mehle und Stärkearten; von Balland[3]). Die untersuchten Nahrungsmittel sind: *Apé,* von Arum macrorhizum (Tahiti). *Conophallus* aus Knollen eines Amorphophallus, die bis 3 oder 4 Kilo schwer werden (Japan). *Tavolo,* aus Knollen von Tacca pinnatifida (Madagaskar). *Arrowroot,* aus dem Rhizom von Maranta arundinacea (weit verbreitet). *Bananenmehl* aus unreifen Früchten von Musa sapientium. *Caryot, Sago, Talipot,* aus dem Stamme von Caryota urens bezw. Sagus Rumphii und Corypha umbraculifera. *Mapé,* aus den Früchten von Inocarpus edulis (Tahiti). *Nété,* Samenhülle von Parkia biglobosa (tropisches Afrika). *Brotbaummehl,* aus den unreifen Früchten von Artocarpus incisa. Die prozentige Zusammensetzung der Mehle ist folgende:

1) Compt. rend. 1903, 137, 1312.
2) Jahrb. f. Landw. 1903, 139; d. Chem. Centralbl. 1903, II, 134.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 17, 476.

	Wasser	N.-Substanz	Fett	Zucker	Stärke-substanz	Cellulose	Asche
Apé	10,60	1,26	0,55	5,70	80,14	0,85	0,90
Conophallus	14,60	3,69	0,40	—	75,51	1,10	4,70
Tavolo	14,10	0,98	0,35	—	84,17	—	0,40
Mapé	14,80	0,79	0,10	3,18	80,48	0,15	0,50
Nété	9,90	3,63	0,90	31,25	38,47	11,65	4,20
Arrowroot von Ceylon	11,00	1,38	0,40	—	86,87	0,15	0,20
Arrowroot von Réunion	13,20	0,44	0,20	—	85,96	—	0,20
Arrowroot von Tahiti	13,70	1,42	0,10	—	84,33	0,15	0,30
Arrowroot von Tonkin	15,00	0,89	0,15	—	83,46	—	0,50
Banane	11,90	3,68	0,55	—	79,82	1,95	2,10
Caryot	15,90	1,07	0,15	—	82,33	0,15	0,40
Sago	12,10	2,15	0,15	—	80,40	4,00	1,20
Talipot	12,90	4,76	0,50	—	77,04	2,00	2,80
Brotbaum von Capverde	13,80	2,61	0,85	—	80,64	0,10	2,00
Brotbaum von Tahiti	14,30	1,10	0,20	—	83,85	0,15	0,40

Beitrag zum Studium der Brotgärung; von Carlo Parenti[1]). Ursprünglich glaubte man die Brotgärung auf eine Umwandlung der Stärke des Mehls in Zucker und dieser in Alkohol und Kohlensäure zurückführen zu können. Später hat Chincaudard die Umwandlung des Glutins in Eiweißsubstanzen vermittelst eines im Teig sich normalerweise entwickelnden Bakteriums für die Ursache der Brotgärung angenommen; der Sauerteig habe dann nur für die schnellere Entwickelung dieses Bakteriums zu sorgen. Engel nahm an, daß die Brotgärung in der Gärung des im Mehl enthaltenen Zuckers bestehe und des Zuckers, der sich bei der Hydrolyse eines Teils des Stärkemehls mit Hilfe einer sich stets im Mehle findenden Diastase bildet; diese Gärung wurde durch einen Pilz, Saccharomyces minor, erzeugt, welcher dem der Bierhefe ähnlich ist. Balland dagegen behauptet, daß die Brotgärung bewirkt wird von einem natürlichen Ferment im Getreide. Dieses Ferment wirkt sowohl auf das Glutin wie auf das Stärkemehl, ersteres umwandelnd in schleimige Produkte, welche dem Teige die Zähigkeit geben, das zweite in säure- und zuckerhaltige Stoffe, welche letztere sich weiter in Alkohol und Kohlensäure umwandeln. Nach Boutroux ist die Brotgärung eine normale alkoholische Gärung des im Mehl vorhandenen Zuckers vermittelst des Sauerteigs, wobei weder das Glutin noch das Stärkemehl sich ändern. Der Sauerteig habe auch noch die Aufgabe, das Glutin zu lösen und die Entwickelung der Bakterien im Mehl zu verhindern. — Verf. hat nun zur Lösung der Frage quantitative Bestimmungen von Stärke, Dextrin und Zucker gemacht und zwar zuerst im Mehl und dann im Teig nach Zusatz von Sauerteig und hat folgende Resultate erzielt:

1) Bollet. Chimic. Farmaceut., Juni 1903.

	I.		II.	
	Mehl	Teig	Mehl	Teig
Stärke	74,66	74,48	76,36	75,14
Dextrin oder durch Alkohol fällbare Stoffe	2,86	4,12	3,02	4,32
Zucker	2,25	0,24	2,55	—

	III.		IV.	
	Mehl	Teig	Mehl	Teig
Stärke	77,30	70,44	75,82	76,37
Dextrin oder durch Alkohol fällbare Stoffe	2,77	3,39	2,80	4,15
Zucker	2,11	Spuren	2,32	0,29

Man sieht also, daß das Stärkemehl nicht verändert wurde. Dagegen ist der im Mehl vorhandene Zucker fast völlig verschwunden. Besonders auffallend ist die Vermehrung der durch Alkohol fällbaren Substanzen. Verf. kommt zu dem Schluß, daß die Brotgärung, wie Boutroux bereits dargelegt hat, wesentlich in der alkoholischen Gärung des im Mehl vorhandenen Zuckers vermittels des Sauerteigs besteht und außerdem in der Umwandlung des Glutins in lösliche Eiweißstoffe, eine Umwandlung, welche hervorgerufen wird, nicht wie Boutroux annahm durch den Sauerteig, sondern durch ein im Mehl vorhandenes Ferment. Weder das Stärkemehl noch das Dextrin erleiden während der Gärung irgend eine Veränderung.

Über einige antike Brote; von L. Lindet[1]).

Laktonbrot. Zwei aus Mandeln hergestellte Laktonbrote für Diabetiker untersuchte M. Mansfeld[2]). Probe I (hell) enthielt 13,20 % Wasser, 51,63 % Fett, 28,32 % Eiweiß, 4,02 % Kohlenhydrate (Glukose). Probe II (dunkel) 20,45 % Wasser, 43,11 % Fett, 23,62 % Eiweiß und 4,96 % Kohlenhydrate. Mikroskopisch war nur sehr wenig Stärke erkennbar.

Simons' Brot. J. Simons[3]) bringt seit längerer Zeit unter obigem Namen ein nach folgendem Verfahren hergestelltes Brot in den Handel. Das gut gereinigte Getreide wird ungefähr 6 Stunden lang in lauwarmem, fließendem Wasser von 35—40° aufquellen gelassen, wodurch das Waschen noch besonders durch einen von unten in den Bottich einströmenden Preßluftstrom befördert wird. Das noch feuchte Getreide wird alsdann in einer Teigmühle, die ähnlich den vielgebrauchten Fleischhackemaschinen konstruiert ist, fein zerkleinert und als teigartige graue, fast homogene Masse der Teigknetmaschine übergeben. Nach Zugabe von etwas Salz ist nach gehörigem Durcharbeiten der Teig backfertig, da weder ein Zusatz von Hefe oder Sauerteig, noch ein solcher von auflockernden Chemikalien nötig ist. Es werden 2 kg schwere Stücke aus ihm geformt, die auf mit Öl bestrichenen Eisenplatten bei Roggenbrot

1) Compt. rend. 1903, 137, 664; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 755. 2) 15. Ber. d. Unters.-Inst. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1902/3, 4. 3) Bayr. Industr.- u. Gewerbebl. 1903, 217.

12 Stunden lang, bei Weizenbrot 4 Stunden lang der Backofenhitze ausgesetzt werden. Der Geschmack des Simons'schen Roggenbrotes ist ein angenehmer, an Kommisbrot, mit dem auch der Säuregehalt ungefähr übereinstimmt, erinnernder. Die Analyse lieferte folgende Werte: 9,8 % Eiweiß, 0,6 % Fett, 4,6 % Kohlenhydrate, davon 3,2 % in kaltem Wasser löslich, 2,0 % Rohfaser, 2,2 % Asche, 39 % Wasser.

Steinmetz' Brot. Vor einigen Jahren arbeitete Stefan Steinmetz ein Verfahren aus, um durch Befreiung des Getreides nur von der Cellulosehaut unter Vermeidung des Kleberverlustes beim Vermahlen ein an Nährstoffen reicheres Brotgetreide herzustellen. Die Analyse von gewöhnlichem Brot und von Steinmetz' Brot daneben läßt den höheren Nährwert des letzteren erkennen, wobei aber noch fraglich und wohl nur durch physiologische Versuche erweislich erscheint, ob Steinmetz' Brot auch vom Körper besser ausgenützt wird, wie gewöhnliches.

	Eiweiß	Fett	Kohlenhydrate	Cellulose	Nährsalze	Wasser
Gewöhnliches Brot	6 %	0,5 %	48 %	0,5 %	1,8 %	43,7 %
Steinmetz' Brot	12,7 „	0,6 „	43,9 „	0 „	2,1 „	40,6 „

Die Verarbeitung des Getreides geschieht bei der Steinmetz'schen Müllerei in der Weise, daß das Getreide zunächst in fließendem Wasser gewaschen und durch Zentrifugen von anhängendem Schmutz und dem überschüssigen Wasser wieder befreit wird. In einer sinnreich konstruierten Enthülsungsmaschine wird alsdann nur die äußere Cellulosehaut entfernt und das enthülste Getreide im Luftstrom getrocknet, worauf das Vermahlen in der sonst üblichen Weise erfolgt [1]).

Herstellung kohlenhydratarmen Brotes aus einem Gemenge von Mehl, Schrot oder sonstigen Brotunterlagen und rohem Käsequark. Das Rohkaseïn ist als Brotzusatz empfehlenswert; aber der Verwendung desselben ist bei dem gewöhnlichen Backverfahren eine Grenze gezogen; wird über eine verhältnismäßig geringe Beigabe hinausgegangen, so verliert einmal der Teig an Backfähigkeit, und zweitens findet man dem im Käsequark mitgeführten Milchzucker in dem fertigen Gebäck wieder. Diesem z. B. für die Zwecke der Krankenernährung doppelt empfundenen Übelstande hilft das vorliegende Verfahren ab, welches darin besteht, daß einem Gemenge von Mehl, Schrot oder sonstigen Brotunterlagen und rohem Käsequark Peptone oder Albumosen, albumose- oder peptonhaltige Substanzen, Organ- oder Verdauungssäfte, Albuminoïde bezw. deren entsprechende Abkömmlinge zugesetzt werden. D. R.-P. 144288. Dr. W. Bauermeister-Braunschweig [2]).

Zusammensetzung einiger Backwaren; von K. Farnsteiner,

1) Bayr. Industrie- u. Gewerbebl. 1903, 172; d. Pharm. Centralh. 1903, 805. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 887.

K. Lendrich und P. Buttenberg[1]). Die Untersuchung einiger Konglutinpräparate, Pumpernickel, Grahambrot, Kakes etc. ergab folgende Resultate:

Bestandteile	Konglutin-brot		Konglutin-Zwieback		Grahambrot			Pumper-nickel		International-Kakes	Leibnitz-Kakes	Molkenkakes	Germania-Zwieback	Aleuronat-bisquit	Langnesekakes
Wasser	25,96	24,19	8,34	8,08	44,04	41,52	36,62	38,66	36,26	10,30	9,97	11,10	12,09	7,74	7,82
In der wasserfreien Substanz sind enthalten:															
Fett nach Polenske	6,35	6,34	16,62	18,60	0,96	1,32	3,34	2,78	3,28	4,26	8,99	7,66	5,32	10,97	9,05
Proteïn (N $\times$ 6,25)	14,56	14,32	13,55	13,15	14,84	14,76	14,78	11,78	11,47	9,10	7,77	8,98	11,77	24,55	8,54
Rohfaser	0,53	0,43	0,62	0,61	2,31	2,00	2,29	1,92	1,71	—	—	—	—	—	—
Mineralstoffe	2,63	3,50	2,08	1,59	2,78	2,05	3,45	3,05	3,64	0,76	1,45	1,99	0,94	1,43	1,11
Kohlenhydrate (Differenz)	75,93	75,40	67,11	66,05	79,11	79,87	76,14	80,47	79,90	85,88	81,79	81,37	81,97	59,12	81,30

1) 4. Ber. d. Hyg. Instit. Hamburg 1900—1902, 51.

In Bezug auf die Konglutinpräparate ist zu bemerken, daß sie sich von den gewöhnlichen Broten, insbesondere auch den Grahambroten, hinsichtlich ihres Gehaltes an Eiweißsubstanzen und Kohlenhydraten nur wenig unterschieden. Es konnte Konglutin daher nur in geringen Mengen zugesetzt sein, so daß die Bezeichnung »Konglutinbrot« geeignet erschien, eine andere und wertvollere Beschaffenheit vorzutäuschen, als das Brot sie in der Tat besaß. Da Brote, die als diätetische Präparate dienen, sich im allgemeinen durch ihren hohen Proteïngehalt bei stark vermindertem Gehalte an Kohlenhydraten auszeichnen, so war es fraglich, ob die Anpreisung der Brote als Nährmittel für Zuckerkranke berechtigt ist. Die Molkenkakes enthielten 0,487 % Phosphorsäure (P_2O_5).

Zur Beurteilung von Eierteigwaren; von A. Juckenack und R. Sendtner[1]). Verff. stellten auf Grund von vergleichenden Untersuchungen folgende Leitsätze auf: 1. Die Färbung von Eierteigwaren ist grundsätzlich unzulässig, weil eine gefärbte Eierteigware unter allen Umständen objektiv als verfälscht anzusehen ist, und weil die künstliche Gelbfärbung den Eierteigwaren einen Schein verleiht, der ihrem Wesen nicht entspricht und geeignet ist, eine wertvollere Substanz vorzutäuschen. 2. Als Eierteigware kann nur ein Erzeugnis angesehen werden, bei dessen Herstellung auf je 1 Pfund (0,5 kg) Mehl die Eimasse von mindestens 2 Eiern durchschnittlicher Größe Verwendung fand. Bei künstlicher Färbung hat deren Deklaration alsdann einwandfrei sowohl auf den Rechnungen als auch auf den Umhüllungen, in denen verkauft wird, und endlich auch auf den Gefäßen, in denen gefärbte Nudeln feilgehalten werden, zu erfolgen. 3. An Hausmacher-Eiernudeln sind dieselben Anforderungen zu stellen, wie bei Ziffer 2. 4. Bei künstlich gelb gefärbten, gewöhnlich eifreien Nudeln, sogenannter Wasserware (Nudeln, Suppenteig u. s. w. ohne Zusatz des Wortes »Eier-«), ist der Farbzusatz zu deklarieren, weil der Schein der Ware ihrem Wesen nicht entspricht. 5. Mit Rücksicht auf bestehende Handelsmißbräuche, deren sofortige rigorose Beseitigung wesentliche wirtschaftliche Schäden zur Folge haben könnte, empfiehlt es sich, den Aufsichtsbehörden vorzuschlagen, die beteiligten Fabrikanten zunächst zu verwarnen.

Zur Untersuchung von Mandelfabrikaten auf Zusatz von Pfirsichkernen schlug Chwolles[2]) die Benutzung der Kreis'schen Reaktion mit Salpetersäure und 0,1 %iger Lösung von Phloroglucin vor, weil das Pfirsichkernöl eine intensiv himbeerrote Färbung gibt, während Mandelöl nur eine schwach rosarote Färbung zeigt. Ein Gehalt von 10 % Pfirsichkernöl in Mandelöl kann mit Sicherheit erkannt werden; auch kann man aus der steigenden Intensität der Färbung auf die Menge des Pfirsichkernöles schließen.

Diamant-Streumehl, Dresdener Backmehl Grape nuts, Force; von A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch[3]). Diamant-

1) Pharm. Centralh. 1903, 578. 2) Chem.-Ztg. 1903, 38.
3) Ber. d. chem. Unters.-Amts Dresden 1902, 15.

Streumehl, ein zur Isolierung des Backgutes von der Backschüssel empfohlenes Präparat bestand aus gerösteten, feingemahlenen Haferspelzen. — Dresdener Backmehl war ein Gemisch von Weizenmehl mit etwa 3 % Hefe und 0,5 % Natriumbikarbonat. — Grape nuts, ein amerikanisches Nährmittel, ist ein nach Art der Bisquitbereitung einem doppelten Backprozeß unterworfenes Getreide. — Force, ein mit ungeheuerer Reklame angebotenes amerikanisches Erzeugnis scheint durch Trocknen eines aus Mehl und Wasser bestehenden Teiges hergestellt zu sein. Die Zusammensetzung ergab sich zu: 5 % Wasser, 3,87 % Asche, 0,8 % Fett, 14,28 % Proteïn, 2,19 % Rohfaser und 73,86 % Kohlenhydrate. Letztere sind im wesentlichen als Stärke anzusprechen, da die Menge der wasserlöslichen Stoffe nur 17,79 % beträgt.

Gefärbtes Paniermehl. Sogenanntes Hirsepaniermehl erwies sich nach G. Schuftan [1]) durch Curcuma gelb gefärbt. Der Nachweis dieses Farbstoffs geschah durch Lösen des ätherischen Extraktes in Alkohol, Tränken von Filtrierpapier mit der Lösung und Behandeln des getrockneten Papieres mit salzsäurehaltiger Boraxlösung. Verf. meint, daß durch die künstliche Färbung altes Paniermehl für gutes und frisches untergeschoben werde.

Diamalt, welches die durch Alkoholhefe eingeleitete Gärung des Teiges von Backwaren unterstützen und abkürzen soll, ist eine leichtflüssige, malzartig schmeckende, trübe, braune, sirupartige Flüssigkeit, die nach Friedrich Strohmer [2]) 32,84 % Wasser, 5,63 % Stickstoffsubstanzen (N $\times$ 6,25), 11,85 % Dextrose, 30,85 % Maltose, 17,00 % Dextrin, 0,68 % nicht näher bestimmte organische Stoffe und 1,15 % Asche enthält. Das Präparat wirkt auf Stärke verzuckernd. Es ist als ein eingedickter wässeriger Grünmalzauszug zu betrachten.

Backpulver. Als neues Backpulver dient eine Mischung von saurem pyrophosphorsaurem Natrium mit einem Alkalikarbonat. Dieses Backpulver hat vor anderen den Vorzug, daß es dem Gebäck keinen unangenehmen Geschmack und Geruch verleiht und gegen atmosphärische Einflüsse verhältnismäßig beständig ist. D. R. P. 138097 William Dunn Patten in New-York.

Früchte und Fruchtsäfte.

Über den Zuckergehalt von Ananas und Ananaskonserven machen Munson und Tolman [3]) nähere Angaben, aus denen hervorgeht, daß der Zuckergehalt frischer Ananas, als Invertzucker berechnet, zwischen 8,20 und 15,28 % schwankt, im Mittel 11,90 % beträgt. Der gleiche Wert wurde gefunden in Ananaskonserven, die im natürlichen Safte ohne Rohrzuckerzusatz eingemacht waren (11,73 bezw. 10,86 %). Der Zuckergehalt in 6 Proben mit Rohr-

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 179. 2) Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 1903, 32. 3) Ztschr. d. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 642; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1122.

zucker eingemachter Konserven betrug im Mittel 17,41 %. In Ananaskonserven des Handels betrug er 6,33 bis 25,10 %. Nach Wiley[1]) kann man aber als Durchschnittsgehalt an Zucker für normale Ananas 12 % ansehen, und solche Konserven, die mehr als 14 % Zucker enthalten, als mit Zucker eingemacht bezeichnen.

Über die Genießbarmachung von Kakifrüchten; von S. Sawamura[2]). Eine Abart der in Japan viel genossenen süßen Frucht von Diospyros Kaki L. ist wegen ihres Gehaltes an Gerbstoff selbst im reifen Zustand ungenießbar. Durch Abtöten der Zellen, was durch Dörren an der Sonne oder durch Einlegen in warmes Wasser bewirkt werden kann, diffundiert das im Cytoplasma enthaltene Ferment in die Vakuole und oxydiert den in derselben befindlichen Gerbstoff zu einer geschmacklosen Substanz.

Zusammensetzung getrockneter Pflaumen; von E. R. Lake[3]). Aus einer ausführlichen Abhandlung des Verf.s über Pflaumen und Pflaumenkultur dürften einige Angaben über die Zusammensetzung getrockneter Pflaumen von Interesse sein. Die Proben No. 1 und 2 stammten aus Frankreich, die anderen aus Oregon.

No.	Stückzahl der Pflaumen auf ein Pfund	Steine	Wasser	Mineralstoffe	Säure (= Schwefelsäure)	Reduzierender Zucker
1	65—70	15,3 %	27,92 %	1,65 %	0,99 %	35,78 %
2	50	12,2 „	25,14 „	1,75 „	0,56 „	38,25 „
3	128	22,0 „	25,78 „	2,35 „	1,51 „	33,28 „
4	38[1]	15,2 „	27,24 „	1,95 „	1,51 „	32,54 „
5	38[2]	12,4 „	26,46 „	1,88 „	1,20 „	30,83 „
6	24	11,7 „	25,96 „	2,06 „	1,66 „	34,00 „

[1]) Gedämpft und heiß verpackt. [2]) Nicht gedämpft.

Über geschwefeltes Dörrobst und seine Beurteilung; von W. Fresenius und L. Grünhut[4]). Verff. fanden nach dem gewichtsanalytischen Verfahren folgende Mengen Schwefliger Säure: Äpfelringe 0,0017 %, Pflaumen 0,0023 %, Birnen 0,0324 %, Aprikosen 0,064 %, Pfirsiche 0,1168 %. Zur Bestimmung der Schwefligen Säure verfuhren Verff. folgendermaßen: 50 g der fein gehackten Dörrfrüchte wurden mit 500 ccm Wasser übergossen und nach Zusatz von 40—50 ccm 25 %iger Phosphorsäure im Kohlensäurestrome destilliert, das Destillat in Jodjodkaliumlösung aufgefangen, das überschüssige Jod alsdann verjagt und in der Vorlage die Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt. Verff. stellten weiterhin fest, daß die größte Menge der Schwefligen Säure in gebundenem Zustande vorhanden ist. 50 g fein gewiegtes Dörrobst wurden in einem Meßkolben von 500 ccm mit 400 ccm ausgekochtem kaltem, destilliertem Wasser $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Dann wurde mit ausgekochtem, kaltem Wasser zur Marke aufgefüllt und im Filtrate die Schweflige Säure mit Jodlösung titriert.

1) Ztschr. d. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 640; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1123. 2) Bull. Coll. Agric. Tokio 5, 237; d. Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1903, 764. 3) Experim. Stat. Record. 1902, 854; d. Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 307. 4) Ztschr. analyt. Chem. 1903, 42. 33.

Es wurden gefunden: in Äpfelringen 0,0018 %, in Pflaumen 0,0012 %, in Birnen 0,0024 %, in Aprikosen 0,0094 und in Pfirsichen 0,0193 % freie Schweflige Säure. Demnach ist der größte Teil der Schwefligen Säure im Dörrobste an organischen Stoffen gebunden. Die Verbindung wird nicht durch Schwefelsäure, wohl aber durch Kalilauge zersetzt. Über die physiologische Wirkung der gebundenen Schwefligen Säure im Dörrobst liegen bislang keine Untersuchungen und Erfahrungen vor, demnach ist es zur Zeit nicht möglich, Normen für die Beurteilung des Gehaltes des Dörrobstes an Schwefliger Säure aufzustellen.

Über geschwefeltes Dörrobst; von A. Beythien und P. Bohrisch [1]). Zu wesentlich anderen Ergebnissen als Fresenius und Grünhut (s. oben) kamen Verff. Die von letzteren gefundenen Mengen an Schwefliger Säure im Dörrobste übertreffen die von Fresenius und Grünhut gefundenen Zahlen zum Teil ganz außerordentlich — bis zum Dreifachen des Betrages — und lassen daher erwarten, daß unter Umständen auch der in freier Form vorhandene Anteil eine größere Höhe erreichen kann. Verff. fanden, daß bei der Ausschüttelung der zerkleinerten Obstmasse mit Wasser von 37° C. (Bluttemperatur) höhere Resultate für freie Schweflige Säure gefunden wurden als bei kalter Ausschüttelung. Für die Bestimmung der Gesamt-Schwefligen Säure halten Verff. die Destillation mit nachfolgender Fällung für notwendig, da in wässrigen Auszügen nach 1/4 stündiger Behandlung mit Kalilauge noch erhebliche Mengen Schwefeldioxyd nachgewiesen werden konnten, jedoch blieb der durch Titration ermittelte Gehalt hinter der durch Destillation gefundenen Menge Schwefliger Säure erheblich zurück.

Über das natürliche Vorkommen von Salicylsäure in Erdbeeren und Himbeeren; von Windisch [2]). Bei den Untersuchungen verschiedener Früchte konnte Verf. nur in Erdbeeren und Himbeeren Salicylsäure nachweisen, nicht aber in einer Reihe anderer Gartenfrüchte. Zu dem Nachweise wurden die mit Schwefelsäure gekochten Fruchtsäfte mit Äther aufgeschüttelt, nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand mit angesäuertem Wasser aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Verdampfung des Benzols wird der Rückstand mit Eisenchlorid geprüft, die Salicylsäure auch noch auf anderem Wege nachgewiesen. Interessanter Weise ist ein Teil der Salicylsäure in gebundenem Zustande, vielleicht in Form von Ester vorhanden. Gartenfrüchte enthalten mehr als wildgewachsene. Die Mengen sind nicht unbedeutend, nach kalorimetrischer Bestimmung ergab sich für 1 l Erdbeersaft 1,1 mg, für 1 l Himbeersaft 2,8 mg. Sollte es sich erweisen, daß Salicylsäure regelmäßig vorkommt, so wäre bei Begutachtung darauf natürlich Rücksicht zu nehmen. In Erdbeeren wies P. Süß [3]) das Vorhandensein von Salicylsäure bereits nach,

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 357.
2) Ebenda, 447. 3) Dies. Ber. 1902, 590.

bei Himbeeren konnte letzterer jedoch keinen positiven Nachweis erbringen.

Das Vorkommen von Salicylsäure in Früchten. F. W. Traphagen und Edm. Burke[1]) haben die Salicylsäurereaktion in folgenden Früchten erhalten: Himbeeren (rote und schwarze), Erdbeeren, Brombeeren, Johannisbeeren, Pflaumen, Vogelkirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Weinbeeren, Holzäpfeln, gewöhnlichen Äpfeln und Orangen. Johannisbeeren enthielten 0,57 mg, Kirschen 0,40 mg, Pflaumen 0,28 mg, Holzäpfel 0,24 mg und Weinbeeren 0,32 mg Salicylsäure in 1 kg der Früchte. Zum Nachweise der Salicylsäure wurden die Früchte mit Phosphorsäure destilliert, das Destillat mit Äther ausgezogen und wie üblich weiter untersucht. Auch in Tomaten, Blumenkohl und Stangenbohnen wurde Salicylsäure festgestellt.

Das regelmäßige Vorkommen von Salicylsäure in Vogelbeeren hat Jablin-Gonnet[2]) festgestellt. Verf. hat aus dem Preßsaft von Vogelkirschen der Bretagne und Normandie im Liter 20—30 mg Salicylaldehyd isoliert. Da Vogelkirschensaft vielfach zum Auffärben z. B. von Johannisbeersaft benutzt wird, so ist also aus dem Vorkommen von Salicylsäure in solchen Säften nicht ohne weiteres auf einen stattgehabten Salicylsäurezusatz zu schließen.

Nachweis künstlicher Farbstoffe in konservierten Früchten. Gefärbten konservierten Früchten (Preißelbeeren, Marmelade) kann man nach Ed. Spaeth[3]) die zugesetzte künstliche Farbe mittels Natriumsalicylates vollständig entziehen und dann auf Wolle fixieren. Etwa 30—50 g der Früchte werden mit Wasser in einem Becherglase verdünnt, mit einigen Grammen Natriumsalicylat versetzt und ungefähr eine 1/2 Stunde im Wasserbade erhitzt. Man filtriert, wäscht gut mit heißem Wasser nach, versetzt das Filtrat mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure und erhitzt unter Zufügung einiger fettfreier Wollfäden etwa 1/2 Stunde im Wasserbade. Hat künstliche Färbung stattgefunden, so sind die Wollfäden intensiv gefärbt.

Zusammensetzung von Fruchtsäften; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[4]). Die Herstellung der Fruchtsäfte geschah in der Weise, daß die betreffenden Früchte zerquetscht 1—2 Tage stehen blieben. Hierauf wurde die Masse durch ein Tuch filtriert und die Hülsenbestandteile mit der Hand abgepreßt. Der so erhaltene Saft wurde der freiwilligen Gärung überlassen. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

(Tabelle s. folgende Seite.)

Zink kommt in Fruchtsäften und Beerenweinen nach G. Benz[5]) dann vor, wenn die Fruchtsäfte in Gefäßen aus Zink oder verzinktem Blech einige Zeit gestanden haben. Die Zinkmengen waren in allen Fällen, die

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 242. 2) Chem. Centralbl. 1903, II, 1132. 3) Pharm. Centralh. 1903, 117. 4) 4. Bericht des Hyg. Instit. Hamburg 1900—1902, 61. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 115.

Art der Frucht	Spez. Gewicht bei 15°	Alkohol %	Extrakt %	Zucker (Invertzucker) %	Gesamtsäuren: 25 ccm verbrauchten Normallauge ccm	Gesamtsäuren: als Äpfelsäure %	Flüchtige Säuren (Essigsäure) %	Nicht flüchtige Säuren (Äpfelsäure) %	Mineralstoffe %	Phosphorsäure %
Preißelbeeren (nicht vergoren)	1,0546	0,05	14,40	9,39	6,65	1,78	0,03	1,75	0,291	0,017
Brombeeren	1,0109	2,77	3,44	0,22	4,67	1,25	0,06	1,19	0,402	0,027
Erdbeeren	1,00895	3,23	3,26	0,22	4,28	1,15	0,04	1,10	0,467	0,040
Heidelbeeren	1,0093	3,40	3,65	0,45	4,63	1,24	0,05	1,18	0,226	0,014
Himbeeren	1,0141	3,29	4,29	0,28	6,82	1,83	0,06	1,76	0,439	0,032
Hollunderbeeren (stickig geworden)	1,0122	3,06	4,48	—	2,52	0,67	0,45	0,18	0,855	—
Süße schwarze Kirschen (sauer geworden)	1,0310	4,11	9,39	3,07	1,78	0,46	0,17	0,27	0,612	0,061
Sauere Kirschen	1,0114	6,79	5,76	0,19	2,95	0,79	0,02	0,77	0,402	0,042
Johannisbeeren	1,0158	2,72	4,65	0,09	10,72	2,87	0,03	2,84	0,534	0,045
Schwarze Johannisbeeren	1,0247	2,38	6,49	0,18	13,97	3,74	0,03	3,71	0,922	0,087
Stachelbeeren	1,0073	3,64	3,23	0,28	6,18	1,65	0,05	1,60	0,360	0,045

Verf. untersuchte, so erheblich, daß der Genuß der Säfte u. s. w. sicher eine Gesundheitsgefährdung zufolge gehabt hätte.

Zitronensaft aus frischen Früchten läßt die Firma H. v. Gimborn in Emmerich im Lande der Zitronen selbst durch geeignete Pressung völlig ausgereifter Früchte herstellen. Dieser aus den besten, aromatisch voll entwickelten Früchten gewonnene Zitronensaft wird dann in Deutschland mittels besonderen Verfahrens von den Schleimteilchen und allen die Haltbarkeit gefährdenden gärungsbefördernden Stoffen (Pektinstoffe) sorgfältig befreit, wiederholt einem umständlichen Klärungsprozeß unterworfen und ohne Anwendung unerlaubter Zusätze (Salicyl- oder Borsäure) konserviert. Der so gewonnene Zitronensaft stellt also seiner Herstellung und Beschaffenheit nach den Geschmack und das natürliche Aroma frischer reifer Zitronen in vollkommener Form dar und zwar ohne jede Spur des widerlichen oder fauligen Nebengeschmacks, wie ihn ein Zitronensaft aus unreifen oder verdorbenen Früchten in der Regel besitzt [1]).

Über Untersuchung und Zusammensetzung von Zitronensaft; von K. Farnsteiner [2]).

Natürlicher Zitronensaft; von S. Küttner und Chr. Ulrich [3]). Seit einigen Jahren wird in den Tagesblättern vielfach »natürlicher, garantiert reiner Zitronensaft« angepriesen. Die Verff. haben ein derartiges, mit dem Gutachten eines bekannten Berliner Chemikers, das die Produkte der Fabrik als reine, natürliche, d. h. aus Früchten gepreßte Säfte bezeichnet, versehenes Fabrikat untersucht und im besonderen aus dem Gehalte an Phosphorsäure nachgewiesen, daß ein Kunstprodukt vorlag. Es wurde den Verff. auch das Rezept zur Herstellung dieser »natürlichen, reinen, aus Früchten gepreßten Zitronensäfte« bekannt; dasselbe lautet: Um eine Gesamtmenge von 60 kg Zitronensaft herzustellen, nehme man 4,2 kg kryst. Zitronensäure, 2 kg Zitronenessenz, 3 kg Sprit (96 %), 0,5 kg Calc. carbon., 0,05 kg Natr. phosphoric., 0,005 kg Calc. citric. und den Rest Wasser.

Zur Darstellung von Himbeersaft empfiehlt W. Noerr [4]) folgende Methode: Die Früchte werden zerdrückt, darauf gepreßt, der Saft mit 2 % Zucker versetzt und dieser nun in einer verschlossenen, zu 3/4 gefüllten Flasche gären gelassen. In den Kork wird ein zweischenkliges Rohr eingesetzt, dessen offenes Ende mit einem Stückchen Gummischlauch verlängert, in ein mit Wasser nahezu gefülltes Medizinglas 1 cm tief reichen soll. Die Gärung ist gewöhnlich nach 10 Tagen zu Ende, was daran zu bemerken ist, daß auch nach kräftigem Schütteln der Ansatzflasche keine CO_2-Blasen mehr entweichen. Zur Entfernung der ausgeschiedenen Pektinstoffe und entstandener Hefe wird nun filtriert und die ersten Filtrate einigemale zurückgegossen. Der Succus filtriert rasch und blank.

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 474. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 282. 4) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, No. 50.

Man läßt nun darin die entsprechende Menge Zucker einen halben Tag weichen, wonach derselbe beinahe gelöst ist. Die vollständige Lösung erzielt man durch einmaliges Aufkochen, koliert durch einen feinen Zinnseiher. Gärung vor der Pressung vermindert nach Noerrs Ansicht Aroma und Farbe bedeutend.

Himbeersirup von dunkelroter Farbe erhält man dadurch, daß man den gequetschten Himbeeren vor der Gärung schichtenweise geringe Mengen Zucker zusetzt. Der bei der Gärung sich bildende Äthylalkohol soll eine bessere Extraktion des Himbeerrotes herbeiführen. Ferner soll man nicht über freiem Feuer verkochen, sondern hierzu überhitzten Dampf anwenden, um Karamelbildung zu vermeiden, und endlich soll man einen vollständig ultramarin- und kalkfreien Zucker verwenden, weil beide Verunreinigungen die rote Farbe der Himbeeren beeinträchtigen[1]).

Über Karamelbildung und Inversion bei der Bereitung von Obstkonserven. Bei den Untersuchungen verschiedener Geleearten, die einesteils im Vakuum, andernteils bei gewöhnlichem Luftdrucke eingekocht waren, wurde gefunden, daß das im Vakuum bei 71 cm Luftdruck und 31—36° C. mit 40 % Zucker eingekochte Johannisbeergelee, obgleich es 4 % Äpfelsäure enthielt, schöne normal-rote Farbe zeigte und äußerst wohlschmeckend war, während das mit gleichem Zuckergehalte in offenem Kessel bei 95° C. verkochte Johannisbeergelee (mit 3,56 % Äpfelsäure) braun gefärbt erschien und stark nach Karamel schmeckte. Die gleichen Erscheinungen traten bei Heidelbeergelee ein, welches aber nur einen Säuregehalt von 1,6—1,9 % besaß. Des weiteren ergab die Untersuchung, daß bei der Verkochung bei 95° C. aller Rohrzucker in Invertzucker überging, dahingegen die Umwandlung des ersteren im Vakuum nur bis zu eindrittel anstieg, ja man beobachtete, daß beim Vakuumbetrieb der den Fruchtgelees zugesetzte Rohrzucker schon in kurzer Zeit sich in feinen Kristallen wieder ausschied, so daß die Gelees ein grießliches Aussehen zeigten[2]).

Die Marmeladen-Industrie; von Eduard Hotter[3]).

Untersuchung und Beurteilung eingekochter Beeren und Fruchtmarmeladen; von v. Raumer[4]).

Über Fruchtsäfte und Marmeladen veröffentlichte Beythien[5]) eine Arbeit. Beim Himbeersirup stellte er zunächst fest, daß die »normale Beschaffenheit« im Sinne von § 10 des Nahrungsmittelgesetzes darin zu finden sei, daß zu seiner Herstellung nur der rote ausgepreßte Saft der Himbeeren und Rohrzucker verwendet ist. Als Fälschungen sind demnach zu erklären: gesundheitsschädliche Metalle und künstliche Süßstoffe, Stärkesirup, organische Säuren, Aroma- und Farbstoffe. Bezüglich der Konservierungsmittel ist man auf das Urteil des medizinischen Sachverständigen

---

1) Konserven-Ztg. 1903, 428. 2) Ebenda 372. 3) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903, 597; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 308. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 481. 5) Ebenda 1095.

über die Gesundheitsschädlichkeit angewiesen. Bei der fortlaufenden Kontrolle wurde neben der Prüfung auf Färbung und künstliche Süßstoffe noch die Bestimmung des spez. Gewichts, der Polarisation der invertierten Lösung und die Fällung mit Alkohol vorgenommen, da damit eine Auslese verdächtiger Proben ermöglicht wird. Nach den gemachten Erfahrungen soll das spez. Gewicht der Lösung 1 + 2 bei einem normalerweise 60—70 % Extrakt enthaltenden Himbeersirup nicht unter 1,08 sinken. Ein normal hergestellter Sirup mit 60—70 % Gesamtzucker zeigt nach der Inversion in 10 %iger Lösung eine Linksdrehung von 2°17—2°40, jedenfalls nicht unter 2°. Eine niedrigere Linksdrehung oder gar Rechtsdrehung deutet auf Stärkesirup, der durch klebrige Fällung mit Alkohol weiter nachgewiesen wird. Die Menge des Stärkesirups berechnet er aus der Polarisation der Lösung 1:10 vor und nach der Inversion und dem als Invertzucker bestimmten Gesamtzucker annähernd. Zur Erkennung der Verwendung gewässerten Rohsaftes hat man die Angaben E. Spaeths[1]) zu verwerten, daß die Alkalität der Asche nicht unter 2 ccm Normalsäure für 100 g Sirup, die Asche nicht unter 0,2 % und das zuckerfreie Extrakt nicht unter 1,3 % herabgehen darf. Dabei ergab es sich, daß diese Werte sowohl für Sirupe zu gelten haben, die, wie gewöhnlich aus gegorenem Safte, als auch für solche, die aus frischem, mit Alkohol geklärtem Safte hergestellt waren. Auch Erdbeer- und Johannisbeersirupe wurden untersucht und mit eigenhändig hergestellten verglichen, wobei als Mindestforderungen nach dem vorliegenden Materiale zu stellen sind:

	Freie Säure (als Äpfelsäure)	Phosphorsäure	Asche	Alkalinität
	%	%	%	ccm
Erdbeersirup	0,47	0,013	0,16	2,12
Johannisbeersirup	0,78	0,013	0,18	2,02.

Für die Marmeladenfabrikation stellte Verf. folgende Definition auf. Marmeladen sind Erzeugnisse, welche aus zerkleinerten Früchten und Rohrzucker entweder durch kaltes Mischen oder durch Einkochen bis zur halbfesten Konsistenz hergestellt werden. Ein Zusatz von Kapillärsirup kann unter Berücksichtigung der englischen Verhältnisse allenfalls bis zur Höhe von 10 % geduldet werden, ist aber zu deklarieren. Bei der Kontrolle stößt man bezüglich der »gemischten Marmeladen« auf eine gewisse Schwierigkeit durch den Satz der »Vereinbarungen«. »Ein Zusatz von organischen Säuren u. s. w. zu Fruchtsäften, Gelees, Marmeladen und Pasten, die als rein bezeichnet oder mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart belegt sind, ist unstatthaft«, der von den unreellen Fabrikanten in ihrem Sinne ausgelegt wird. Jedoch ist dieser Punkt durch die Rechtsprechung geklärt. Die Untersuchung geschah nach den gleichen Methoden, wie bei den Fruchtsirupen. Eine große Zahl der Proben bestand aus Kapillärsirupen, denen durch Zusatz großer

1) Dies. Bericht 1901, 548.

Mengen ausgepreßter Trester das Ansehen von Marmeladen gegeben worden war, zu deren Erkennung der Gehalt an in Wasser unlöslichen Stoffen herangezogen wurde. Hierzu wurde gleichfalls Vergleichsmaterial an frischen Früchten gesammelt, das in einer Tabelle zusammengestellt ist. Danach beträgt der Höchstgehalt an wasserunlöslichen Stoffen bei Marmeladen aus Gartenerdbeeren 1,85 %, aus Johannisbeeren 4,08 %, aus Walderdbeeren 5,23 %, aus Himbeeren 6,14 %. Schließlich macht Verf. noch auf einige klassische Deklarationen aufmerksam. Im Anschlusse hieran sei noch auf die Untersuchung englischer Jams und Marmeladen von Windisch[1]) hingewiesen. Zur Wasserbestimmung wurde 1 g Marmelade mit 20 g Sand verrieben und im Toluolbade auf 106° C. erhitzt, bis nach einstündigem Erhitzen Gewichtskonstanz eintrat. Für die Zuckerbestimmung wurden 10 g bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser zu 500 ccm gelöst, im Eisschrank über Nacht stehen gelassen, und dann filtriert. Der Zucker wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Zur Prüfung auf Stärkezucker wurden 80 g Marmelade in Wasser zu 250 ccm gelöst, mit reiner Weinhefe versetzt und bei 20° vergoren, was teilweise 2—3 Monate dauerte. Etwa vorhandene Salicylsäure wurde durch Ausschütteln vorher entfernt. Die vergorenen Lösungen wurden nach der Klärung mit Bleiessig polarisiert. Sämtliche Proben waren stärkezuckerfrei.

Zusammensetzung und Herstellung von Jams und Marmeladen; von A. Herzfeld[2]). Auf Veranlassung des preußischen Landwirtschaftsministeriums sind vom Verf. eine Reihe Proben englischen Jams und Marmeladen hauptsächlich daraufhin untersucht worden, ob dieselben größere Mengen von Stärkezucker enthalten und ob sie überhaupt mit Stärkezuckerzusatz hergestellt werden. Zugleich wurden die Proben auf Konservierungsmittel und andere fremde Zusätze untersucht. Die Untersuchungen ergaben, daß die große Mehrzahl der englischen Handelserzeugnisse überhaupt keinen Stärkezuckerzusatz enthalten. Wo ein solcher stattgefunden hat, hat man offenbar nur die Kristallisationsfähigkeit der Masse vermindern wollen. Je eine Probe von einer Firma wurde auf Salicylsäure geprüft, letztere konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Ebenso konnte Saccharin nicht gefunden werden, ebenfalls Gelatine, Agar-Agar und Gelose in den daraufhin untersuchten Proben nicht. Untersuchungen auf dem Gebiete der Marmeladenindustrie von Friedrich Strohmer[3]) ergaben ebenfalls, daß die ausgezeichneten Erzeugnisse der englischen Industrie ohne Zuhilfenahme von Stärkezucker hergestellt waren, während die in Österreich hergestellten Fabrikate, namentlich die im Handel so häufig anzutreffende Obstbutter, wesentliche Mengen Stärkezucker enthalten.

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1127. 2) Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 405; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1123. 3) Ber. d. chem.-techn. Versuchsst. d. Central-Ver. für Rübenzucker-Industrie der Österr.-Ung. Monarchie 1902, 5.

Beitrag zur Erkennung von Johannisbeer-Marmelade; von Josef Schindler[1]). Die Entscheidung der Frage, ob eine Marmelade nur aus Johannisbeeren hergestellt ist, kann nicht durch die chemische Analyse herbeigeführt werden. Die Johannisbeeren selbst haben eine wechselnde Zusammensetzung und schließlich ist bei allen Beerenobstmarmeladen die Zusammensetzung nicht zu sehr verschieden. Die mikroskopische Analyse führt leicht zum Ziel. 10—20 g Marmelade werden mit warmem Wasser behandelt, das Unlösliche läßt man in einem Spitzglase absitzen und prüft den Bodensatz ohne weitere Vorbereitung mikroskopisch. Charakteristisch sind die langgestreckten Sklerenchymzellen des Endokarps. Dieses sehr spröde und brüchige Gewebe geht durch die Maschen der Passiermaschinen hindurch, während die Samen und die äußere Fruchthaut auf dem Sieb zurückbleiben. Neben diesem stark lichtbrechenden sklerenchymatischen Gewebe treten die mehr oder weniger deformierten parenchymatischen Zellgewebteile im mikroskopischen Bilde ganz zurück.

Buttenmus besteht nach Kreis[2]) aus den von Haaren und Kernen möglichst befreiten und zu feinem Mus zerstoßenen Fruchtschalen der Hagebutte. Das mikroskopische Bild des Buttenmuses ist so charakteristisch, daß eine etwaige Verfälschung mit Runkelrüben, Stärkemehl u. s. w. sofort auffallen müßte. Die chemische Untersuchung ergab folgende Werte: Wasser 86,7—88,9 %, feste Bestandteile 11,1—13,3 %, Mineralbestandteile 0,86—1 %, Säuregrad 13,3—16,3 ccm Normallauge auf 100 g.

Zucker und Honig.

Bestimmung des Wassergehaltes in Rohrzucker und Sirupen; von H. C. Prinsen Geerligs[3]). Verf. hat im Gegensatz zu Gunning gefunden, daß es sehr wohl möglich ist, den Wassergehalt eines guten Handelszuckers durch zweistündiges Trocknen bei 103—107° zu ermitteln. Die Wasserbestimmung in niedrigprozentigen Produkten (Sackzucker, Sirupzucker u. s. w.) geschieht dagegen zweckmäßig in der Weise, daß man sie in wenig heißem Wasser löst, die Lösung in Filtrierpapier einziehen läßt und dieses sodann (4 Stunden) bei 105° bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Zur Entfärbung dunkler Zuckerlösungen bei der Inversion zur optischen Zuckerbestimmung empfiehlt Buisson[4]) kalt gesättigte Permanganatlösung, von der auf 100 ccm Flüssigkeit, die 20 g Melasse enthalten, 20—100 ccm (meist 50—80 ccm) gebraucht werden. Die Resultate sollen sehr gute sein. Bezüglich des Einflusses der Temperatur soll man nicht nur die ganzen, sondern auch die Zehntelgrade berücksichtigen.

Zur Entfernung des Quecksilbers aus den mit Merkurinitrat behandelten Flüssigkeiten hatten Patein und Dufaut[5]) die Verwendung von Natriumhypophosphit empfohlen. Neuerdings gibt

---

1) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903, 22; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 309. 2) Chem.-Ztg. 1903, 707. 3) Chem. Centralbl. 1903, I, 365. 4) Chem.-Ztg. 1902, Rep. 311. 5) Dies. Bericht 1902, 599.

nun Patein[1]) als noch empfehlenswerteres Mittel den Zinkstaub an, und zwar auf 25 ccm Merkurinitratlösung 2 g desselben. Man schüttelt um und filtriert nach 2—3 Stunden. Auf diese Weise bleiben nur Spuren von Quecksilber in Lösung. Vor dem Zusatze der Fehlingschen Lösung muß man noch alkalisch machen, wobei das in Lösung gegangene Zink zunächst ausfällt, aber sich im Überschusse des Fällungsmittels wieder löst.

Sollen die durch Bleiessig in Zuckerlösungen erzeugten Niederschläge in Rechnung gezogen werden?; von Gonnermann[2]). Von verschiedenen Seiten, zuletzt von F. G. Wiechmann[3]), ist behauptet worden, daß die durch Bleiessig in Zuckerlösungen entstehenden Niederschläge auf den Zuckergehalt der Filtrate von großem Einfluß seien. Nach Wiechmann beträgt das Volumen solcher Niederschläge in Kolonialzuckern bis 1 ccm, entsprechend 1,5 g und bei gewöhnlichen Zuckern auch noch mehr, sodaß eine Polarisationsdifferenz bis 0,98° Venzke eintritt. Die angegebenen Fehlerzahlen sind aus dem Volumen der Niederschläge berechnet, davon ausgehend, daß, je größer das Volumen wird, auch die Flüssigkeitsmenge geringer werde, somit das Polarisationsergebnis steigen soll. Der Verf. kann sich dieser Ansicht nicht anschließen und hat durch verschiedene Versuche — Mischen von gleichen Volumen Eisenchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit und Bestimmen des Chlorgehaltes in der Flüssigkeit, Zuckerlösung (Nachprodukt) von bekanntem Gehalt mit Bleiessig, Rübenpreßsaft mit Bleiessig — nachgewiesen, daß ein beim Vermischen von zwei Lösungen entstehender Niederschlag die Summe der Volumina beider Lösungen nicht verändert. Er folgert daraus, daß durch Bleiniederschläge in Zuckerlösungen eine Gehalterhöhung beim Polarisieren nicht eintritt.

Verschwinden von reduzierendem Zucker im Zuckerrohr; von H. W. Wiley[4]).

Lagerungsversuche mit Rohzucker. Über die Ergebnisse von Untersuchungen über die Lagerfähigkeit von phenolphtaleïn-alkalischen Rohzuckern, die in sieben Rohzuckerfabriken und Raffinerien nach einem bestimmten Plane angestellt wurden, berichtete A. Herzfeld[5]).

Rückgang von Rohrzucker bei der Aufbewahrung und beim Transport; von H. C. Prinsen Geerligs[6]). Die Inversion des Zuckers bei der Aufbewahrung wird durch Mikroorganismen bewirkt und durch Feuchtigkeit begünstigt. Zur Verminderung dieses Übelstandes empfiehlt es sich, den Zucker bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen und ihn nach dem Erkalten in mit Kadjangmatten bekleidete »Krandjangs« zu verpacken und die Matten vorher mit 1 %iger Phenollösung zu desinfizieren und im Winde zu trocknen.

---

1) Répert. de Pharmac. 1903, 1. 2) Centralbl. f. Zuckerindustrie 9, No. 49. 3) Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 498. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 855. 5) Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 1201; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 700. 6) Chem. Centralbl. 1903, I, 939.

Der Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung der Saccharose und Einführung von Temperaturkorrektionen bei von der beschlossenen normalen von 20° abweichenden Beobachtungstemperatur; von Otto Schönrock[1]. Verf. hat es unternommen, da in der Zuckertechnik mit weißem Licht und verschieden konzentrierten Lösungen bei Temperaturen zwischen 9° und 32° gearbeitet wird, zu untersuchen, wie sich der Temperaturkoeffizient mit der Wellenlänge, dem Prozentgehalt und der Temperatur ändert, und berichtete über die in Normalzuckerlösungen und mit wesentlich vervollkommneten Einrichtungen ausgeführten Untersuchungen. Als bemerkenswert wird hervorgehoben, daß die Drehungswinkel der Zuckerlösungen selbst acht Tage lang völlig konstant bleiben, obgleich die Lösungen während dieser Zeit Temperaturen von 9° und 31° etwa zwanzigmal abwechselnd ausgesetzt wurden. Stellt man die Normalzuckerlösung bei 20° her, polarisiert sie aber bei t° in einem Saccharimeter, dessen Keilkompensation gleichfalls die Temperatur t° besitzt, so hat man zu der in Graden Ventzke gefundenen Ablesung die Größe 0,061 (t — 20) hinzuzuzählen, um den wirklichen Hundertpunkt des Saccharimeters bei 20° zu erhalten.

Über Raffinosebestimmungen; von David L. Davoll jr.[2]. Verf. fand bei vergleichenden Untersuchungen, daß Tierkohle die Linksdrehung von reiner Invertzuckerlösung nicht vermindert, sondern vielmehr in geringem Grade vergrößert. Eine Lösung von invertierter Saccharose und Raffinose von der Drehung —13,5° wurde 5 Minuten lang mit 3 g Kohle geschüttelt und dann filtriert. Die Linksdrehung wurde erhöht bei Anwendung von Blutkohle auf —13,57°, mit reinster Tierkohle (Merck) auf —13,70°, mit einer anderen Probe Tierkohle (Merck) auf —14°. Bei Melassen war nach 15 Minuten langer Behandlung mit reinster Tierkohle die Drehung nur unbeträchtlich höher als nach 5 Minuten. — Das Lindet-Courtonnesche Verfahren erwies sich sowohl bei reinen Lösungen als bei Melassen als unzuverlässig. Eine Prüfung des Herlesschen Klärverfahrens ergab bei raffinosehaltigen Melassen gute Klärwirkung, aber auch eine Verminderung der Linksdrehung. — Als bestes Verfahren schlägt Verf. eine Abänderung der Clergetschen Methode vor, wonach als Klärmittel 1 g gepulverter Zink nach Beendigung der Inversion zugesetzt und 2—3 Minuten bei 69° in der Flüssigkeit gelassen wird. Nach dem Abkühlen auf 20° wird durch ein kleines Wattebäuschchen filtriert. Zink wirkt hierbei auf die Inversionsprodukte durchaus nicht ein.

Methode zur Bestimmung der Saccharose, Raffinose, Invertzucker und Glukose, die in Gemischen nebeneinander vorkommen; von L. Grzybowski[3]. Verf. hat sich bemüht, eine Methode zu

1) Österr.-Ung. Ztschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1903, 776; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 704. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 1019; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 704.

3) Deutsche Zucker-Ind. 1903, 1929; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 511.

finden, nach der man die Saccharose, Raffinose, Invertzucker und Glukosen in Gemischen nebeneinander mit Sicherheit bestimmen kann. Die Methode beruht darauf, daß man den Polarisationseinfluß des Invertzuckers und der Glukose mittels Barythydrats eliminiert. Da nach anderen Autoren bei der Zersetzung des Frucht- und Traubenzuckers Produkte erhalten werden, die ebenfalls optisch aktiv sind, wurde zunächst durch Versuche festgestellt, ob auch bei der Einwirkung von Barythydrat optisch aktive Körper erhalten werden würden. Außerdem wurde noch die Einwirkung von Barythydrat auf Saccharose und Raffinose erforscht. Verf. kam zu folgendem Ergebnis: 1. Invertzucker wie auch Glukose in Mengen, die in der modernen Zuckertechnik vorkommen, mit 3 g Barythydrat während 10 Minuten gekocht, werden vollständig zersetzt, ohne neue optisch aktive Körper zu bilden. 2. In demselben Verhältnis wird die Raffinose nicht verändert, wie sich daraus ergibt, daß die Lösung nach der Behandlung mit Barythydrat nicht dunkler wird. 3. Durch Kochen mit Barythydrat wird die Saccharose zersetzt; diese Zersetzung hat aber auf die Bestimmung der Raffinose keinen Einfluß, umsomehr, als sich dabei keine optisch aktiven Körper bilden. Zur Bestimmung der einzelnen Zuckerarten in solchen Gemischen verfährt man folgendermaßen: a) Bestimmung der Raffinose: 50 ccm einer Lösung (= 26,048 g der ursprünglichen Substanz entsprechend) werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 3 g Barythydrat in Pulverform versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt. Die stark dunkel gefärbte Lösung wird sodann mit Kaliumbisulfat und einigen Tropfen Bleiessig versetzt, wonach sie hellgelb und genügend klar wird, um polarisiert werden zu können. 50 ccm dieser Lösung werden alsdann abgewogen und nach Herzfeld invertiert und alsdann polarisiert. b) Bestimmung der Saccharose: Die Saccharose berechnet sich aus der ursprünglichen Polarisation, der ursprünglichen Inversionspolarisation und dem Gehalt an Raffinose. Da 1 % Raffinose die direkte Polarisation um 1,852° erhöht und die Inversionspolarisation um 9,049° verringert, so ergibt sich, wenn man den Einfluß der Raffinose auf die direkte und die Inversionspolarisation eliminiert, aus den erhaltenen Zahlen die Saccharose nach der Clergetschen Formel. c) Bestimmung des Invertzuckers und der Glukose: Da die gefundene Menge Saccharose und Raffinose zusammen eine bestimmte Polarisation ergeben, so muß eine etwaige Differenz mit der beobachteten Polarisation durch die Anwesenheit einer entsprechenden Menge von dem linksdrehenden Invertzucker und der rechtsdrehenden Glukose hervorgerufen sein. Da nun die Polarisation von einem Teil Glukose von der Polarisation einer entsprechenden Menge Invertzucker so gedeckt wird, daß man keine Drehung bekommt, so kann eine etwaige Polarisation nur von dem Vorhandensein einer größeren, aber aus der Polarisation ersichtbaren Menge Glukose herrühren. Man bestimmt in solchen Fällen die reduzierende Substanz mit Fehlingscher Lösung. Von der gefundenen Menge Kupfer hat man diejenige Menge Kupfer abzu-

ziehen, welche der durch Polarisation gefundenen Menge Glukose entspricht, und die Differenz für das optisch inaktive Gemisch von Glukose und Invertzucker in Rechnung zu bringen. Wieviel davon der Glukose und wieviel dem Invertzucker entspricht, findet man in folgender Weise: 1 % Glukose zeigt auf der Skala 0,797°, 1 % Invertzucker — 0,3103°. Um aus beiden Körpern eine optisch inaktive Mischung zu erhalten, muß man auf 1 Teil Glukose 0,797 : 0,3103 = 2,5685 Teile Invertzucker nehmen. Da nun aber die Reduktionseigenschaft der Glukose 1,04 mal größer ist als die des Invertzuckers, so muß die Anzahl mgr. Kupfer nicht im Verhältnis 1 : 2,5685, sondern im Verhältnis 1 : 2,47 geteilt werden.

Die chemische Natur der Überhitzungsprodukte des Zuckers; von F. Stolle[1]). Mit Sicherheit lassen sich die während der Fabrikation durch das Erhitzen der Zuckersäfte entstehenden Zersetzungsprodukte ihrer Natur nach nicht feststellen. Es entstehen nicht nur Glukose und Fruktose, sondern auch Dextrine. Auf welche Art letztere entstehen ist nicht bekannt. Bei jedem Sude tritt eine Karamelisation ein, welche unabhängig von der Alkalität oder der Acidität der Säfte mit der angewendeten Temperatur fortschreitet. Im ganzen entsteht während der Fabrikation des Zuckers wenig Karamel; viele Farbstoffe, welche durch die Einwirkung des Kalkes auf Nichtzuckerstoffe gebildet werden, werden fälschlich für Karamelkörper gehalten.

Über die Menge des nicht vergärbaren Zuckers in den Zuckerrohrmelassen. Bestimmung des nicht vergärbaren Zuckers vor und nach der Inversion; von H. Pellet und G. Meunier[2]).

Über neue stickstoffhaltige Bestandteile der Zuckerabläufe; von Felix Ehrlich[3]).

Die Bestimmung von käuflicher Glukose in Sirupen und Honig geschieht nach A. E. Leach[4]) mit annähernd richtigen Ergebnissen nach folgender Formel: $G = \frac{(a - S)\,100}{175}$. G bezeichnet dabei den Prozentgehalt der Probe an käuflicher Glukose, a die direkte Polarimeterzahl und S den Prozentgehalt an Rohrzucker, berechnet nach Clerget aus der vor und nach der Inversion ermittelten Polarimeterzahl. Die Formel basiert auf der Annahme, daß die direkte Polarimeterzahl eines Normalgewichts Glukose (26,048 g) auf 100 ccm gebracht und im 200 mm-Rohr polarisiert, 175 beträgt.

Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe; von A. Rössing[5]).

Über das Vorkommen von Schwefliger Säure in Stärkezucker und Stärkesirup, die häufig zur Herstellung von Marmeladen benutzt werden, berichteten H. Matthes und F. Müller[6]). So fanden sie in 100 g Stärkezucker 6 mg SO_2, und in 100 g Kapillärsirup 11,5 mg SO_2. Die Verff. weisen darauf hin, daß es von großer Wichtigkeit sei, bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, bei denen Stärkezuckerfabrikate zur Fälschung verwendet

1) Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 1138. 2) Ebenda 1182; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 699. 3) Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1903, 809. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 982. 5) Ztschr. öffentl. Chem. 1903, 133; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1120. 6) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 103.

werden, z. B. Honig, den Gehalt an Schwefliger Säure zu kontrollieren. Hierzu bemerkte P. Welmans[1]), daß gerade bei Honig mit größter Vorsicht zu verfahren sei, da auch Naturhonige sehr oft einen Gehalt an Schwefliger Säure aufweisen, der von dem Ausräuchern der Bienen durch Verbrennen von Schwefel herrührt. In amerikanischem Maissirup fand W. 0,098 % und 0,191 %, in deutschem Kapillärsirup 0,0107 % und 0,0165 % SO_2. Versetzt man 10 ccm einer 10 %igen Lösung von Stärkezucker oder Sirup in Wasser mit 2 ccm einer salpetersauren Lösung von phosphormolybdänsaurem Natron, so geht die gelbe Färbung des Reagens in kurzer Zeit infolge Reduktion zu Molybdänsäure in Grün über, falls Schweflige Säure zugegen ist. Auch H. Kreis[2]) hat mehrfach Schweflige Säure im Stärkesirup gefunden.

Nachweis von Nitrobenzol in Marzipan; von Fr. Schwarz[3]). Marcipan wird zur Untersuchung auf Nitrobenzol mehrere Stunden mit Alkohol bei Zimmertemperatur behandelt, das Filtrat mit der gleichen Menge Wasser, einer Messerspitze Zinkstaub und 3 g Kaliumhydroxyd versetzt und der Alkohol zum größten Teil auf dem Wasserbade verjagt. Die vom Zinkstaub klar abgegossene Lösung wird mit dem gleichen Raumteile Äther ausgeschüttelt, dieser verdampft, der Rückstand in 3 ccm Wasser gelöst und das gebildete Anilin durch die Isonitrilreaktion und die Rhodeïnreaktion nach Jacquemin nachgewiesen.

Über die Bestimmung des Wassergehaltes im Honig; von Frank, Th. Shutt und A. T. Charron[4]). Bei der Wasserstimmung durch Eintrocknen einer Honiglösung auf Asbest oder Sand über 70° ist kein konstantes Gewicht zu erzielen, da bei dieser Temperatur bereits eine langsame Zersetzung der Fruktose stattfindet. Die besten Resultate erhält man durch 24—48stündiges Trocknen bei 60—70° auf Sand und unter Luftverdünnung. Die Werte stimmen dann gut überein mit den aus der Formel $W = \frac{D - 1000}{3,85\ M}$ berechneten (D = Dichte der Honiglösung, M = g Honig in 1000 ccm Lösung). Lösungen von Glukose und Fruktose ergaben ebenfalls gute Übereinstimmung mit der gewogenen Menge beim Eintrocknen unter denselben Bedingungen bei 60°.

Beiträge zur Prüfung und Beurteilung des Bienenhonigs; von G. Marpmann[5]). Die Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden für die Beurteilung von Honig hat nicht den erwarteten Erfolg gehabt. Durch die Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung und der Leitfähigkeit ist man wohl imstande, einen Naturhonig von einem Kunstprodukt zu unterscheiden; sobald aber Gemenge vorliegen, versagen beide Methoden. Verf. hat seine frü-

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 142. 2) Ebenda 143.
3) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts Hannover 1902, 27.
4) Chem. News 1903, 195 u. 210; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 310. 5) Pharm. Ztg. 1903, 1010.

heren Untersuchungen über den Gehalt des Honigs an Eiweißstoffen zur Gewinnung einer Methode zur Beurteilung des Honigs wieder aufgenommen. Verf. glaubt im Nachweis der Enzyme ein Mittel zu erhalten, Honig auf seine reine unverfälschte Beschaffenheit prüfen zu können. Er nimmt drei verschiedene Enzyme, von proteolyptischer, invertierender und alkoholbildender Wirkung im frischen Honig an. Die Enzyme sind in jedem Bienenhonig vorhanden und solange nachzuweisen, als der Honig bei Wärmegraden unter 50° behandelt ist. Die Enzyme lassen sich durch chemische Reaktionen leicht als Oxydasen und als katalytische Träger von Reaktionen nachweisen. Verf. nimmt eine Lösung von Paraphenylendiamin, mischt diese mit der verdünnten Honigprobe und setzt tropfenweise Wasserstoffsuperoxyd zu. Alsdann färbt sich der reine Schleuderhonig blaugrau bis violett bis indigoblau. Auch mit Guajaktintur tritt eine Blaufärbung ein. Ferner bemerkte Verf., daß manche Honigproben Spuren von Aldehyden enthalten, die sich durch Anilinsulfitlösung nachweisen lassen.

Ein Beitrag zur Honigfälschungsfrage; von H. Ley[1]). Über die bereits früher[2]) mitgeteilte Reaktion mit Silbernitrat zur Unterscheidung des Naturhonigs von Kunsthonig berichtete Verf. nach neuen Versuchsergebnissen: 5 ccm der filtrierten Honiglösung (1 + 2) werden in einem Reagensglase mit 5 Tropfen einer Silberlösung gemischt, die man durch Fällen einer Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser mit 20 ccm 15%iger Natronlauge, Lösen des gesammelten und mit 400 ccm Wasser gewaschenen Silberoxyds in 10%igem Ammoniak zum Gewicht von 115 g erhält. Das Reagensglas wird dann mit einem Wattepfropfen verschlossen in ein siedendes Wasserbad gelegt, nach 5 Minuten (unter Lichtabschluß) wird es herausgenommen und beobachtet. Die Naturhonige geben ein Gemisch von dunkler Farbe, das nicht durchsichtig, aber fluoreszierend ist, letzteres namentlich bei Heidehonigen. Beim Umschütteln wird das Gemisch braunrot, durchsichtig, an der Glaswandung einen braungrünlichen, bezw. gelbgrünlichen Schein zurücklassend, das ein besonders bezeichnendes Merkmal der Reaktion ist. Ein Zusatz von 20 % Kunstprodukt kann durch diese Reaktion erkannt werden. Solche Honige geben Braun-, Violett- oder Schwarzfärbung.

Über die Einwirkung verschiedener Hitzegrade auf Honig; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[3]). Die mit verschiedenen Honigsorten angestellten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Beim halbstündigen Erhitzen von Honig in offenen Behältern auf 75° und 100° sowie unter einem Überdruck von 1/2 Atmosphäre konnte eine in die Augen fallende Abnahme der freien Säuren nicht beobachtet werden. Dazu dürfte ein direktes Abdampfen bezw. eine Neutralisation durch Zusatz von Chemikalien erforderlich sein. Die Färbung des auf 100°

1) Pharm. Ztg. 1903, 603. 2) Dies. Ber. 1902, 602.
3) 4. Ber. des Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 70.

erhitzten Honigs war nur ein wenig dunkler geworden, stärker dagegen bei den Proben die unter Druck erhitzt waren. 3. Bei 75°, einer Temperatur, die genügend ist, um Gärung von Honig zu beseitigen, machte sich keine auffällige Veränderung des Aromas und des Geschmackes bemerkbar. Bei 100° war das Aroma wenig und noch weniger der Geschmack beeinträchtigt, während durch das Erhitzen im Autoklaven und die eingetretene Karamelisierung des Zuckers ein malzartiger Geruch und Geschmack entstanden war. Im allgemeinen konnte bei allen Proben weniger eine Beeinflussung des Geschmacks als die des Aromas beobachtet werden. Verff. ließen die Frage offen, ob durch eine Pasteurisierung es dem geübten, gewerblichen Sachverständigen unmöglich gemacht ist, durch Kostproben ein Naturprodukt von einem Kunstprodukt zu unterscheiden.

Das Honigdextrin des Tannenhonigs steht nach Monheim zu den Stärkedextrinen überhaupt in keiner Beziehung; es soll ein Disaccharid, nicht identisch mit Maltose, wohl aber durch Hydrolyse in Glykose überführbar und durch Hefe nur schwer vergärbar sein. Der von ihm untersuchte Tannenhonig enthielt 5,75 % dieses Körpers. Nach Lauffs soll das Honigdextrin mit Maltose identisch sein, da die geringe Menge dextrinartiger Bestandteile nicht ausreiche, um die normale Linksdrehung des Honigs in starke Rechtsdrehung zu verwandeln. Die letztere Ansicht ist jedenfalls nicht richtig, da die schwere Vergärbarkeit des Honigdextrins feststeht und auch das Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung ein wesentlich anderes ist, wie das der Maltose. Zur weiteren Aufklärung der Frage haben Haenle und Scholz[1]) einen Tannenhonig untersucht von braungelber Farbe, zäh dickflüssiger, körniger Konsistenz, süßem eigenartigem Geschmacke und charakteristischem Aroma. Die Reaktion war schwach sauer; zur Neutralisation der in 100 g Honig enthaltenen freien Säure waren 2,4 ccm Normallauge notwendig. Die Säure war keine Ameisensäure, wahrscheinlich Weinsteinsäure. Die Dextrinreaktion trat beim Überschichten mit Alkohol deutlich ein. Der Honig enthielt 18,7 % Wasser und 0,575 % Mineralstoffe. Die Polarisation der Lösung 1 + 2 im 200 mm Rohr betrug + 21° Soleil-Dubosq. Durch Fällung mit Barythydrat in verdünnt alkoholischer Lösung wurden 2,49 % aschefreies Dextrin erhalten, von dem 0,73 % in Form der Baryumverbindung in heißem Wasser nicht löslich war. Durch Vergärung wurden 5,72 % schwer vergärbare, mit Alkohol-Äther fällbare Stoffe mit einem Mineralstoffgehalt von 22,94 % erhalten. Sie enthielten 6,3 % direkt reduzierende, 9,28 % nach einhalbstündiger Inversion, und 26,44 % nach dreistündiger Inversion reduzierende Bestandteile. Die vergorene Lösung von 100 g Honig wurde auf 100 ccm gebracht und mit 2 Teilen Wasser gemischt. Die Polarisation dieser Lösung betrug + 50° Soleil-Dubosq, hatte sich also durch Entfernung des Invertzuckers mehr

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1027.

als verdoppelt. Die Rechtsdrehung des Tannenhonigs wird also von Honigdextrin verursacht.

Invertin im Honig. und im Insektendarm; von Axenfeld[1]). Verf. fand, daß die durch Dialysation von Honig, bis aller Zucker entfernt ist, erhaltene Flüssigkeit schwach auf Stärkezucker, aber sehr kräftig auf Rohrzucker (bei gewöhnlicher Temperatur schon in 5 Minuten) invertierend einwirkt. Die Quelle des Ferments befindet sich im Darm der Biene. Verf. fand, daß ein Rohrzucker invertierendes Ferment auch in anderen Insekten enthalten und weit verbreitet ist.

Analyse eines Kongo-Honigs; von Em. Carpiaux[2]). Der anscheinend mit wenig Sorgfalt gesammelte Honig war stark verunreinigt, von dunkler Farbe und unangenehmem Geschmack. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: 24,04 % Wasser, 33,86 % Fruktose, 34,47 % Glukose, 1,58 % Saccharose, 2,27 % Wachs, 1,46 % Unlösliches, 0,58 % Asche, 0,61 % lösliche Eiweißstoffe, 0,44 % Milchsäure.

Kakao und Schokolade.

Kakao und Schokolade; von P. Welmans[3]).

Zur Untersuchung und Begutachtung der Kakaofabrikate; von Filsinger[4]). Für die Beurteilung von Schokoladen und Schokoladenüberzugsmassen (Couvertüren) kommen hauptsächlich Fremdfett, Kakaoschalen und -abfälle, Mehlstoffe, fremde Farbstoffe und Überfüllung mit Zucker in Betracht. Beim Nachweis des Fremdfettes darf nicht übersehen werden, daß Speiseschokoladen und Couvertüren, geröstete Mandeln und Nüsse bis 5 % enthalten dürfen, deren Öle wie auch das Getreidefett der Mehlschokoladen und Haferkakaos in das extrahierte Fett übergehen und die Konstanten desselben beeinflussen können. Der Nachweis von Kakaoschalen kann durch das Schlämmverfahren oder besser noch mikroskopisch geführt werden. Zusatz von Mehlstoffen sowie Farbstoffen sind nach Verf. deutlich zu deklarieren. Überfüllung der Schokoladen mit Zucker findet häufig statt, ebenfalls in neuerer Zeit die Verwendung von Fettsparern (Dextrin, Gelatine, Traganth etc.). Diese Fettsparer ermöglichen die Verarbeitung großer Mengen von Zucker, ohne gleichzeitig viel Fett anwenden zu müssen. Ein Zusatz von 0,02 % Traganth ermöglicht die Herstellung einer Schokolade mit 70 % Zucker. Der Nachweis eines solch geringfügigen Zusatzes von Traganth ist schwierig, er gelingt aber bei Besichtigung des Schlammrückstandes mit der Lupe, wobei man die gequollenen Traganthpartikelchen leicht herausfindet. Neben geringem Fettgehalt weisen Tragantschokoladen einen den Wassergehalt normaler Ware (1—1,5 %) übersteigenden Wassergehalt aus. Die Untersuchung entölter Kakaopulver hat sich zu

1) Centralbl. f. Physiolog. 1903, 268. 2) Bull. Assoc. Belge Chim. 1903, 32. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 206. 4) Ebenda 6.

erstrecken auf Wassergehalt (normal 5—6 %), Asche, Zusatz von Mehl, Zuckerpulver, Kakaoschalen und -abfälle. Die entölten Sorten enthalten etwa 15—35 % Fett. Aus verdorbenem Rohmaterial hergestellte Kakaopulver erkennt man daran, daß dieselben ein übelriechendes und übelschmeckendes Ätherextrakt geben.

Bei der Untersuchung von Schokoladenwaren fanden K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[1]), daß bei der Prüfung auf Fremdfette in einer Reihe von Fällen das extrahierte Fett mit Zinnchlorür-Salzsäure eine deutliche kirschrote Färbung gab, während mit Furfurol-Salzsäure keine Reaktion eintrat. Wie Verff. experimentell feststellen konnten, war die Ursache hierfür durch Kakaorot bedingt worden, indem bei der Extraktion mit Äther minimale Spuren Kakaomasse, welche in dem geschmolzenen Fette dem Auge entgingen, in das Fett gelangt waren und die Reaktion verursacht hatten. Demnach ist die Zinnchlorür-Salzsäure-Probe bei der Prüfung von Schokoladenwaren mit Vorsicht anzuwenden.

Die Bestimmung des Theobromins im Kakao bietet noch immer den großen Nachteil, daß das heiße wässerige Extrakt aus den Kakaosamen nur sehr schwer filtriert. Dies liegt, wie Wefers Bettink[2]) mitteilt, daran, daß die in den Samen enthaltene Stärke durch das angewandte Verfahren verkleistert wird und der gebildete Kleister die Poren des Filters verstopft. Man kann den Übelstand aber leicht beseitigen, wenn man die vorgeschriebenen 5 g Kakaopulver (oder 10 g Schokolade) erst eine halbe Stunde mit 400 g Wasser kocht, dem ½ % Schwefelsäure zugefügt wurde, dann die Magnesia zusetzt, und zwar 6 g an Stelle der ursprünglich vorgeschriebenen 5 g, und dann weiter verfährt wie vorgeschrieben.

Zur quantitativen Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao und Schokolade; von J. Fromme[3]). Verf. prüfte verschiedene Methoden zur Bestimmung der Xanthinbasen im Kakao und empfiehlt folgende Methode: 6 g gepulverten Kakaos oder 12 g zerriebener Schokolade werden mit 200 g einer Mischung von 197 g Wasser und 3 g verdünnter Schwefelsäure in einem tarierten (1 Liter-) Kolben mit Rückflußkühler ½ Stunde lang gekocht. Hierauf fügt man weitere 400 g Wasser und 8 g damit verriebener gebrannter Magnesia hinzu und kocht noch 1 Stunde lang. Nach dem Erkalten, welches durch Einstellen in Wasser beschleunigt werden kann, wird das verdunstete Wasser genau wieder ergänzt. Man läßt kurze Zeit absetzen und filtriert 500 g, entsprechend 5 g Kakao, resp. 10 g Schokolade, ab und verdunstet das Filtrat zur Trockne, resp. bis zur Extraktdicke. Diesen Rückstand kann man entweder nach dem Ausschüttelungsverfahren weiter behandeln oder nach dem Perforationsverfahren. Nach ersterem Verfahren wird der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, mit 10 ccm

1) 4. Bericht des Hyg. Instit. Hamburg 1900—1902, 84.
2) Pharm. Weekbl. 1903, Nr. 1. 3) Apoth.-Ztg. 1903, 593.

Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und 8mal mit je 50 ccm heißem Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird durch ein trockenes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert und zweckmäßig von 100 zu 100 ccm abdestilliert. Die rückständigen Basen werden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei Schokolade werden die Basen durch Abdestillation des Chloroforms mit 5 ccm kalten Wassers vorsichtig und ohne Schütteln des Kolbens übergossen, der Kolben sanft hin und her bewegt und nach einer halben Stunde die wässerige — Extrakt und Spuren Zucker enthaltende — Lösung mit einem spitzen Streifen Filtrierpapier abgesogen. Alsdann werden die Basen getrocknet und gewogen. Zur Perforation wird der Rückstand mit etwas Wasser verrieben und mit 25 ccm Wasser in einen besonderen Perforator gebracht und mit Chloroform 6—10 Stunden perforiert, Nach Abdestillation des Chloroforms müssen die Basen gewöhnlich noch, bei Schokolade stets, mit Wasser wie angegeben gereinigt werden.

Zur Bestimmung des Theobromins im Kakao oder Schokolade schlug Katz[1]), da das von Fromme vorgeschlagene Verfahren durch das achtmalige Ausschütteln mit heißem Chloroform umständlich und zeitraubend ist, folgendes Verfahren vor: 10 g Kakao oder Schokolade etc. werden mit 100 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht, darauf werden portionsweise 8 g mit Wasser angeriebene gebrannte Magnesia zugesetzt und die Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 300 ccm ergänzt. Es wird wiederum eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, darauf durch ein Saugfilter filtriert und der Rückstand noch dreimal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 10 ccm eingedampft, in der Wärme mit 2,5 g farbloser flüssiger Karbolsäure versetzt und mit lauwarmem Wasser in einen Katzschen Perforator gespült. Die Flüssigkeit wird 3 Stunden lang mit Chloroform perforiert, das Chloroform abdestilliert, die letzten Spuren von Phenol auf dem Wasserbade mit einem Handgebläse entfernt und das zurückbleibende Theobromin ½ Stunde lang im Trockenschrank oder auf dem Wasserbade getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Eine eventl. gewünschte Trennung des Theobromins vom Koffeïn ist nach Brunner und Leins mit Hilfe von ammoniakalischem Silbernitrat auszuführen.

Zur Prüfung von Schokolade auf den Gehalt an Zucker; von P. Welmans[2]).

Über eine neue Methode der Zuckerbestimmung in Schokolade; von A. Steinmann[3]).

Die Prüfung von Kakaowaren auf Zucker; von Jeserich[4]). Verf. wies nach, daß nach dem steueramtlichen Verfahren zur Fest-

1) Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Vers. zu Kassel 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 683. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 93 u. 115. 3) Ebenda 239 u. 261; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 560. 4) Ebenda 452.

stellung des Zuckergehaltes der Kakaowaren, welches nach der Rathgenschen Methode ausgeführt werden muß (Extraktion des halben Normalgewichtes mit Alkohol benetzbar gemachten Pulvers mit Wasser) durchweg viel zu wenig Zucker gefunden werden muß. Entfernt man vor der Extraktion des Zuckers das Fett durch Petroläther, so findet sich bis zu 4 % Zucker mehr.

Zur Bestimmung des Schalengehaltes im gemahlenen Kakao; von P. Drawe[1]). Verf. bemerkte, daß die Abweichungen, die im Schalengehalte einer und derselben Kakaoprobe ermittelt worden sind, und die Differenzen, die sich aus der Untersuchung im Laboratorium nach der Filsingerschen Methode und der Beobachtung im Fabrikbetriebe ergeben haben, vielleicht darauf zurückzuführen sind, daß Filsinger keine genaue Beschreibung seiner Methode bekannt gegeben hat. Verf. verfährt nach folgender Methode: Von dem Kakaopulver werden 2 g in einer Porzellanschale abgewogen und mit 100 ccm Wasser verrührt. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe wird aufgekocht und solange erwärmt, bis völlige Benetzung des Pulvers stattgefunden und der falsche Schaum sich auf der Oberfläche gesammelt hat und schließlich vergangen ist. Der Brei bleibt nun 5 Minuten ruhig stehen, dann wird die obere Hälfte abgegossen, die Schale wieder mit kaltem Wasser gefüllt, umgerührt, nach einigen Minuten ruhigen Stehens wieder abgegossen und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis das Schwemmwasser klar erscheint, die zurückgebliebenen schweren Teile des Kakaopulvers getrennt im Wasser schwimmen und sich auf dem Boden der Schale absetzen. Hierauf werden die Teilchen durch lebhaftes Rühren des Wassers in kreisende Bewegung versetzt und, nachdem Ruhe eingetreten ist, das Wasser sofort vom Bodensatz abgegossen und so weiter verfahren, bis das Wasser keine schwimmenden Bestandteile mehr enthält. Der Bodensatz kommt dann in einen getrockneten und gewogenen Goochtiegel und wird nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Das so erhaltene Schalengewicht ist mit 1,43 zu multiplizieren, weil die Kakaoschalen bei der vorbeschriebenen Behandlung etwa 30 % ihres Gewichts durch Lösen und Wegschwemmen ihrer Bestandteile verlieren. Diese Methode läßt sich auch auf Schokolade anwenden. Will man den Schalengehalt auf geröstete Bohnen berechnen, so ist selbstverständlich der Grad der Entfettung des Kakaopulvers festzustellen.

Das früher[2]) empfohlene Verfahren zur *Untersuchung des Kakaos auf Schalen* hat Bernh. Fischer[3]) dahin modifiziert, daß er 3—5 g entfetteten Kakao oder entfettete Schokolade zwar auch mit salzsäurehaltigem Wasser kocht, dann aber die wässerige Flüssigkeit nicht durch Abgießen vom Bodensatze trennt, sondern durch Filtration vor der Strahlpumpe mit unterlegtem Leinwandkonus. Der mit Wasser gewaschene Filterrückstand wird mit 5%iger

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 161. 2) Dies. Ber. 1901, 562.
3) Ber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1902, 37.

Natronlauge gekocht und der Bodenzusatz wie vorher filtriert. Die auf dem Filter zurückbleibenden Anteile können ohne weitere Vorbereitung zur mikroskopischen Untersuchung verwendet werden. Diese Abänderung hat sich als notwendig erwiesen, weil der Kakao gegenwärtig weitaus feiner vermahlen wird als früher, so daß bei dem bloßen Dekantierverfahren nicht zu vernachlässigende Mengen von Schalen unter Umständen übersehen werden können.

Puderkakaofälschung. Eine belgische Fabrik bietet Muster von poudre de déchets de cacao garantie pur an, dessen Mahlung, wie P. Welmans[1]) berichtete, eine außergewöhnlich feine ist. Es handelt sich um garantiert reinen Kakaoabgang, und zwar um die inneren Samenhäute, weshalb auch unter dem Mikroskop das massenhafte Auftreten der hyalinen Häutchen auffällt. Natürlich fehlen auch die stark verholzten Zellen und die großen Spiralgefäße nicht, auch erhält das Pulver einen gewissen Prozentzusatz der Bestandteile des Korns, worauf die Anwesenheit zahlreicher Stärkekörnchen hinweist. Die Aschenbestimmung ergab 7,24 %, darunter 0,64 % Sand. Fett ist zu 8,8 % vorhanden, sodaß man 15—16 % Kakaokornbestandteile annehmen kann. Bei sehr vorsichtigem Abschlemmen von 5 g nach Filsinger wurden nur 2 g Rückstand erhalten. Es liegt hier also wieder eines jener Fälschungsmittel vor, deren quantitative Bestimmung nicht möglich ist.

Verfahren zur Herstellung von Kakaomasse aus fetthaltigen Kakaokernen. Die Kakaomasse wird zwischen nebeneinander und paarweise untereinander angeordneten, gerauhten und sich drehenden Walzen in erhitztem Zustand auf einem kurzen, im wesentlichen senkrechten Weg hindurchgeführt, wodurch der Verlust an Masse und an Aroma vermieden werden soll. D. R.-P. 142124. Friedrich Neumann in Wandsbeck.

Verfahren zur Herstellung eines malzhaltigen Kakaopulvers. Die in bekannter Weise gerösteten, aufgeschlossenen und gereinigten Kakaobohnen werden vor dem Vermahlen und Pressen mit dextriniertem und bei einer 75° übersteigenden Temperatur geröstetem Malz in einem Verhältnis von über 20 % der Gesamtmischung innig gemischt und dieses Gemisch wird alsdann vermahlen. D. R.-P. 144783. Julius Meinl in Wien.

Über die Herstellung von Eichelkakao; von P. Welmans[2]).

Untersuchung von Kakaopräparaten; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg[3]). Ein als *Hämatogen-Nährkakao* später als *Hämacolade* in den Handel gebrachtes Produkt bestand aus etwa 47 Teilen Kakao, 40 Teilen Rohrzucker und 13 Teilen Kartoffelmehl. Im ersteren Präparat waren Blutbestandteile (Hämatogen sicc.) nur in Spuren, in letzterem nur in geringer Menge nachweisbar.

Nuco-Kakao, der als besonders nahrhaft angepriesen wird, weil er 30 % Eiweiß enthält, bestand aus Kakao und Fleischfasern, außerdem wurden in dem Fabrikat noch Steinzellen nachgewiesen, welche auf die Verwendung einer nicht näher angegebenen

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 162. 2) Pharm. Ztg. 1903, 278.
3) 4. Bericht d. Instit. Hamburg 1900—1902, 84.

Nußart hinweisen. Bernh. Fischer[1]) beanstandete diesen Kakao als verfälscht, da Fleischpulver in Kakao nicht hineingehört und weil Fleischpulver seiner Herkunft nach immer ein recht zweifelhafter Bestandteil von Nährmitteln für »Menschen« ist.

Über Kakaobutter und deren Surrogate; von P. Pollatscheck[2]). Die Qualität der Kakaobutter wird durch das Herstellungsverfahren des Kakaos beeinflußt. Besonders gilt dies von den Aufschließungsverfahren mit Alkalien bei 100°, wobei ein Teil des Fettes verseift wird und die gebildete Seife dem Fette beigemengt bleibt. Ein reineres Fett wird durch das Aufschließen mit Wasser (D. R.-P. 93394) erzielt. Da das schwer verdauliche Kakaofett zur Erzeugung der Schokoladen, Konfitüren, Überzugsmassen etc. verwendet wird, so glaubt Verf. aus hygienischen Gründen den Ersatz desselben durch leichter verdauliche Surrogate empfehlen zu sollen. Unter den im Handel befindlichen Ersatzmitteln ist nur die aus Frankreich stammende *Cacaoline* brauchbar. Diese ist von den flüssigen Glyzeriden befreites, vollkommen neutrales, geruch- und geschmackloses Kokosfett, welches auch seiner leichten Verdaulichkeit wegen Vorteile gegenüber der Kakaobutter bietet. Ein englisches Produkt, *Nukoïne* genannt, ist ein Gemisch von Palmkern- und Kokosöl und ist seines kratzenden Geschmackes wegen unbrauchbar. Etwas besser ist ein schwedisches Fabrikat, das als Kakaobutter-Surrogat bezeichnet wird, aus 70—75 % Kokosfett und 25—30 % Japanwachs besteht, immerhin aber noch nicht genügend geschmacklos ist, um als gutes Ersatzmittel für Kakaobutter dienen zu können.

Kaffee und Tee.

Kaffeesorten, die arm an Koffeïn sind. Nach Bertrand sind die Bohnen von *Coffea Humblotiana,* die auf den großen Komoren wächst, frei von Koffeïn. Leider enthalten sie eine bittere Substanz, das Kaffamarin (frz. Cafamarin), von dem man sie durch Rösten nicht ganz befreien kann. Um weitere Kaffeesorten aufzufinden, die arm an Koffeïn sind und nicht bitter schmecken, hat Bertrand[3]) eine große Anzahl Kaffeesorten untersucht und gefunden, daß der Gehalt je nach der Art und dem Ursprungslande bei Coffea arabica 0,83 % für Kaffee aus Neukaledonien und 1,60 % für solchen aus Neuguinea beträgt. Er fand aber auch, daß Coffea Mauritiana so gut wie koffeïnfrei ist (0,07 %). Wenn die Röstungsversuche, die erst noch mit einer größeren Menge gemacht werden müssen, ergeben, daß der Kaffee von einem angenehmen Geschmack ist, so wäre durch Anbau dieser Sorte auch Leuten der Genuß von Kaffee möglich, denen der Gebrauch von gewöhnlichem Kaffee Schlaflosigkeit u. s. w. verursacht.

---

1) Bericht des städt. Unters.-Amts Breslau 1902, 38. 2) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Industr. 1903, 5; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 589. 3) Répert. de Pharm. 1903, 69; d. Pharm. Centralh. 1903, 267.

Nach Mitteilungen von A. Chevalier[1]) gedeiht im Sudan der *Senoussi-Kaffee* von *Coffea excelsa* in ausgezeichnter Weise, die gerösteten Samen besitzen ein kräftiges Aroma. Die Stammpflanze steht zwischen C. de Wevrei Wildm. und Dur. vom Kongo und C. Dybowskii Pierre von Kemo, unterscheidet sich aber im Habitus, in der Größe und Nervatur der Blätter von beiden.

Über eine Kaffeefälschung; von Gablin Gonnet[2]). Verf. stellte eine Verfälschung von gebranntem Kaffee mit Zucker und einem Eisenoxydmineral fest. Zum Nachweis des Eisenoxyds verfährt man folgendermaßen: 200 g des Kaffees (ganze Bohnen) werden mit Wasser in einer Porzellanschale gekocht. Das Eisenoxyd wird dadurch abgewaschen und sammelt sich am Boden der Schale an. Der Kaffee wird alsdann entfernt, durch Dekantation mit Wasser das Eisenoxyd gewaschen, geglüht und im Rückstand alsdann das Eisenoxyd bestimmt.

Über Viridinsäure, ein Oxydationsprodukt der Kaffeegerbsäure; von A. Nestler[3]). 3 g rohe Kaffeebohnen wurden zerschnitten und in 100 ccm Wasser eine Viertelstunde lang gekocht, filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Von diesem Auszug wurden je 5 ccm in Schälchen mit 3 Tropfen nachfolgender Reagentien gemischt; die Schalen blieben bei Zimmertemperatur offen stehen. Es reagierte Ammoniakflüssigkeit: sofort grün mit gelblichem Stich, bald rein grün, dann dunkelgrün. Natriumkarbonatlösung, 25%ig: anfangs gelblichgrün, später bräunlichgelb, nach mehreren Stunden kaffeebraun. Natriumkarbonatlösung, 0,5—5%ig: in einigen Minuten schön grün. Kalilauge, 5%ig: sofort gelb, später braun. Kalilauge, 0,5—1%ig: anfangs gelblich grün, dann grün. Eiweiß färbt sich auf Zusatz des Kaffeeextraktrates sofort gelblich-grün, später smaragdgrün. Mate gibt dieselbe Reaktion, jedoch geht die grüne Farbe bald in bläulichgrün über. Setzt man zu einem Schnitte durch die Rohbohne einen Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so erscheint nach einhalb bis dreiviertel Stunden unter dem Mikroskope der Zellinhalt blau gefärbt; auf Zusatz von Glyzerin geht die Färbung durch Bläulichgrün in Graugrün und Grün über.

Marskaffee besteht nach M. Mansfeld[4]) aus gebrannten Zuckerrüben; sein Gehalt an löslichen Stoffen beträgt 89%, der Aschengehalt 8,65%.

Triumphsparkaffee ist eine Mischung ungefähr gleicher Teile Kaffee und Cichorie.

Über Untersuchungen von Feigenkaffee; von O. v. Czadek[5]).

Über Teegärung; von G. Wahgel[6]). Wie bekannt, wird der schwarze Tee bei der Bereitung einer Art Gärung unterworfen. Die welk gewordenen Teeblätter werden in Haufen einige Stunden gären gelassen; dabei bekommt der Tee die schwarze Farbe, das

1) Rev. des Cult. colon. 1903, 13, 57. 2) Annal. chim. analyt. 1903, 259. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1032. 4) Ber. d. Unters.-Amts d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1902/1903, 8. 5) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902, 761 u. 1903, 641; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 244 u. 559. 6) Chem.-Ztg. 1903, 280.

angenehme Aroma und verliert einige Prozente an Gerbstoffen. Um die die Teegärung hervorrufenden Kleinwesen zu entdecken, hat Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt. Er kam schließlich dazu, einen dem Safte des frischen Teeblattes ziemlich gleichkommenden Nährboden herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden in Probierröhrchen sterilisiertes Wasser mit soviel Teepulver geimpft, daß das Wasser, nachdem es alles Wasserlösliche vom Teepulver aufgenommen hatte, ungefähr die Konzentration wie der Saft des welken Teeblattes hatte. Dann wurden die Röhrchen im Brustschranke bei der Temperatur, bei der die Teegärung gewöhnlich stattfindet, d. i. bei 27—30° C., 3—5 Tage lang gehalten. Von der meistens ziemlich trüben Flüssigkeit, auf der fast immer Schimmelpilze schwammen, wurde ein Tropfen auf das Objektglas gebracht und nach Färbung untersucht. Es erwies sich dabei, daß alle chinesischen schwarzen Teesorten eine gewisse Hefeart enthielten. Die teueren Sorten hatten nur die erwähnte Hefeart, und die Flüssigkeit im Röhrchen besaß ein sehr angenehmes und ziemlich starkes Teearoma. Die billigen Sorten dagegen enthielten ziemlich wenig von den Hefezellen, hatten aber recht viel Stäbchenbakterien verschiedener Art. Indischer und Ceylon-Tee, in derselben Weise untersucht, lassen keine Kleinwesen entdecken. Diese Teesorten werden bei der Bereitung einer höheren Temperatur ausgesetzt als der chinesische Tee, wodurch wohl alle Kleinwesen vernichtet werden. Der kaukasische Tee zeigte unter denselben Verhältnissen nur ziemlich große Kettenstäbchen. Die Laboratoriumsmittel erlaubten Verf. nicht, die Kleinwesen einer eingehenden Prüfung zu unterziehen; demnach darf man wohl annehmen, daß die gefundene Hefeart bei der Teegärung die einzige Urheberin des angenehmen Aromas ist.

Das Ferment der Teeblätter. Wenig bekannt sind die chemischen Vorgänge, denen die Teeblätter ihre Farbe und ihren Duft verdanken. Nach Bamber sind es hauptsächlich Oxydationsergebnisse. Getrocknete Teeblätter bleiben in einer Kohlensäureatmosphäre oder in der Luftleere aufbewahrt grün. Wirkt Sauerstoff ein, so entwickelt sich das Aroma rasch. Die Veränderung der Blätter wird auch nicht durch Bakterien veranlaßt; denn die Gärung findet sowohl bei 49°, wie bei 23° statt. Harold Mann[1]) hat aus den Teeblättern eine Oxydase gewonnen, welche als Ursache der Umwandlung derselben während des Trocknens anzusehen ist. Dieses Enzym wird bei 54° zerstört. Dieselbe Wirkung üben eine 0,1 %ige Schwefelsäurelösung und eine 0,3 %ige Essigsäurelösung aus. K. Asō[2]) hat ebenfalls das Vorhandensein einer Oxydase festgestellt. Die Blätter des grünen Tee behalten beim Trocknen deshalb ihre Farbe, weil die frischen Blätter abgebrüht werden. Die Oxydase wirkt auch auf das Teïn teilweise zersetzend ein. Asō fand in frischen Blättern 12,9 %, in grünem

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 81; d. Pharm. Centralh. 1903, 297.
2) Rév. gén. de Chim. pure et applic. 5, 419.

Tee 10,6 % und in schwarzem 4,9 % Alkaloïd in Bezug auf trockene Ware.

H. Iwasaki[1]) analysierte 71 Sorten von *japanischem und chinesischem Tee* und machte mit der Veröffentlichung der Analysenresultate Mitteilungen über den Anbau und die Zubereitung, sowie über Gutachten der Tee-Experten über die untersuchten Proben.

Untersuchungen verschiedener Teesorten nahm A. Pellens[2]) vor. Dieselben ergaben, daß unsere Handelssorten im Durchschnitt von recht guter Beschaffenheit sind. Verf. fand im Mittel 4,58 % Feuchtigkeit, 9,3 % Gerbstoff, 39,5 % wässeriges Extrakt, 5,27 % Asche (3,53 % wasserlösliche Asche), 2,413 % Teïn und 0,4 % Harz, Fett, Wachs und Chlorophyll. Künstlich gefärbt war keine der 14 untersuchten Handelssorten. Aus dem Gehalt an Gerbstoff, Extrakt, Asche — namentlich des in Wasser löslichen Teiles der Asche — sowie aus dem Teïngehalt war weiterhin ersichtlich, daß ein bereits ausgezogener Tee nicht vorlag, sondern daß alle Teesorten von bester Beschaffenheit waren.

Über den Einfluß der Härte des Wassers auf den Teeaufguß hat Leschtschenko[3]) folgende Beobachtung gemacht: Es wurden je 4 g Tee mit 1 l Wasser aufgebrüht, nach 5 Minuten filtriert und auf Farbe, Geruch und Geschmack geprüft. Die Farbe wurde kolorimetrisch mit Karamel bestimmt. Zu den Versuchen wurde destilliertes Wasser durch verschiedene Zusätze hart gemacht. Der Teeaufguß mit 10° hartem (CaO) Wasser ist aromatischer und feiner im Geschmacke als der mit destilliertem Wasser. Die Güte nimmt bei größerer Härte ab; bei 30° sind die Aufgüsse widerlich trübe und schmecken nach Gras. Mit Gips gehärtetes Wasser ist günstiger. Der Teïngehalt geht bei kalkhartem Wasser von 10 bis 30° von 0,1 auf 0,034 g in 1 l Wasser zurück. Bei Zusatz von 0,5 g Soda auf 1 l war die Farbe viermal intensiver als bei destilliertem Wasser, sonst aber büßte der Aufguß nichts an guten Eigenschaften ein. Das gleiche gilt von Wasser mit kohlensaurer Magnesia bei 10° Härte. Schwefelsaures Natrium 0,5 g und Kochsalz 1 g in 1 l und Magnesiumsulfat bei 10° Härte geben einen hellen, sonst aber guten Aufguß. Extrakt und Teïngehalt ist bei allen diesen Lösungen nicht wesentlich verschieden. Mit Chlorcalcium gehärtetes Wasser von 10—30° Härte gab hellere, aber sonst brauchbare Aufgüsse mit stärker werdendem salzigen Geschmack.

Für den Nachweis von Teïn im Tee und Koffeïn im Kaffee gab Nestler[4]) früher ein Verfahren der Sublimation an. Nestler[5]) hat nunmehr einige Versuche angegeben, welche die Empfindlichkeit dieses Nachweises dartun. Verf. übergoß 1 g Congotee mit 500 ccm kochenden Wassers, ließ 5 Minuten lang extrahieren und filtrierte alsdann; 4 ccm dieser lichtbraunen Flüssigkeit verdampfte

---

1) Journ. of the pharm. Soc. of Japan 1903, 113. 2) Pharm. Centralh. 1903, 605. 3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 315. 4) Dies. Bericht 1901, 568. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u Genußm. 1903, 408.

er alsdann auf dem Wasserbade und unterwarf den sehr schwachen Rückstand der Sublimation, nach 10 Minuten erschienen zahlreiche kleine Teïnnadeln. Beim Nachweis des Koffeïns im Kaffee verfuhr Verf. folgendermaßen: 1 g gemahlenen Kaffees wurde mit 1 l kochenden Wassers übergossen, 5 Minuten extrahiert und dann filtriert. Aus 2 ccm dieser Flüssigkeit konnte Verf. zahlreiche, durchschnittlich 12 μ lange Koffeïnnadeln erhalten. Verf. empfiehlt diese Methode zum Nachweis von Teïn und Koffeïn in Tee express, Kolawein, Kolacognac u. s. w. Enthält eine Flüssigkeit Salicylsäure, so läßt sich dieselbe wie das Teïn und Koffeïn durch Sublimation nachweisen, da dieselbe bei langsamer Erhitzung leicht und ohne Zersetzung sublimiert. Eine Verwechslung mit Teïnnadeln ist jedoch völlig ausgeschlossen.

Die von Nestler (s. oben) empfohlene *Sublimationsmethode zum Nachweis von Teïn und Koffeïn etc.* hat L. Frank[1]) bei verschiedenen Nahrungs- und Genußmitteln, sowie einigen sonstigen Stoffen, wie Kaffee, Paraguaytee, Kolanuß, Kakao, Tabak, Tonkabohnen, Kokkelskörner, Brechnuß, Pfeffer u. s. w. angewendet und hat dabei fast durchweg charakteristische Kristalle erhalten. Nach Schoepp[2]) ist die Sublimationsmethode dagegen nur in sehr beschränkten Fällen, z. B. bei der Untersuchung von Tee, anwendbar und außerdem nur als orientierende Vorprobe. Den von Frank gemachten Beobachtungen mißt Schoepp nur geringen Wert bei.

Über den Teïngehalt der Teepflanze; von Nestler[3]). Die Untersuchungen des Verf. ergaben, daß der ganze oberirdische Teil der Teepflanze mit Ausnahme des Stengelholzes teïnhaltig sei. In der Wurzel der Teepflanze konnte hingegen Teïn nicht nachgewiesen werden, wohl aber im ätherischen Auszuge des Samens. Zum qualitativen Nachweise des Teïns empfiehlt Nestler das Sublimationsverfahren, da zur Ausführung desselben schon ganz geringe Mengen der Teeblätter genügen.

Bestimmung des Koffeïns im Tee. 10 g feingepulverten Tee mischt man in einem Kolben innig mit 20 g Magnesiamilch, die man aus 10 g Magnesia bereitet, fügt nach kurzer Zeit 100 ccm 85 %igen Alkohol hinzu und bringt das Gemisch einige Minuten in ein Wasserbad. Dann dekantiert man und wiederholt dieses Abgießen dreimal mit 50 ccm 85 %igem siedenden Alkohol. Die Auszüge werden bis zu 60 ccm verdampft, filtriert und dann auf Extraktkonsistenz eingedampft. Letzteren behandelt man mit Bromwasserstoffsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Zum Filtrate fügt man 50 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung: Brom 50 g, Bromkalium 100 g, Wasser 850 g. Es entsteht der orangegelb aussehende Niederschlag des bromwasserstoffsauren Tribromkoffeïn ($C_8H_{10}N_4O_2Br_3 . HBr$). Den Niederschlag löst man in Wasser zu 500 ccm und bestimmt in 50 ccm davon das freie Brom. Andererseits bestimmt man in einem Ge-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 880.
2) Apoth.-Ztg. 1903, 909. 3) Chem.-Ztg. 1903, 370.

mische von 50 ccm obiger Brombromkaliumlösung und 50 ccm Wasser das freie Brom und erhält so aus der Differenz beider Werte nach Multiplikation mit 10 und dem Faktor 0,007159 das an Koffeïn gebundene Brom und daraus durch Multiplikation mit 0,8083 den Gehalt an Koffeïn. Kurzgesagt erhält man den Koffeïngehalt durch Multiplikation der Differenz beider Werte mit 0,05786 [1]).

Ueber Tee-Cigaretten; von Fr. Netolitzky [2]). In England werden namentlich von Damen Cigaretten geraucht, welche aus grünem Tee hergestellt sind. Als Folgen werden angegeben verschiedene nervöse Störungen wie Zittern, Unruhe, Herzklopfen u. s. w., von anderer Seite dagegen wird behauptet, daß öfters Migräneanfälle in günstiger Weise dadurch beeinflußt werden. Verf. unterzog den Rauch solcher Cigaretten einer Untersuchung und bestimmte die Menge des Koffeïns in demselben, da in erster Linie demselben die Wirkung zuzuschreiben ist. Verf kam zu dem Ergebnis, daß die Menge des Koffeïns im Rauche einzig und allein von der Art der Verbrennung abhängig ist und infolgedessen großen Schwankungen unterliegt. Je langsamer und je aufmerksamer geraucht wird, desto besser sind die Ergebnisse. In einem besonders günstigen Versuche gelang es Verf., im Rauche $^3/_4$ der ursprünglichen Menge von Koffeïn nachzuweisen und zwar als fast farblose Kristalle. Sodann ist ebenfalls dem ätherischen Öl ein Teil der Wirkung zuzuschreiben. Der Gehalt des Rauches an letzterem unterliegt ähnlichen Schwankungen wie der Koffeïngehalt. Verf. konnte bis zu $^1/_4$ des im Tee vorhandenen Öles im Rauche nachweisen. Es ist demnach die Wirkung des Tee-Cigarettenrauchens eine ähnliche wie die der wäßrigen Teeauszüge.

Tee-Konserven stellt die Firma F. Kathreiner [3]) in München nach folgender patentierten Methode her: Zunächst wird aus dem Tee ein Extrakt hergestellt. Das Extrakt wird dann soweit eingedampft, bis es die Konsistenz des frischen Honigs erreicht hat. Sodann wird grobkörniger Zucker im gewünschten Verhältnis zugesetzt, sodaß jede Konserve genau die vorgeschriebenen Mengen in Extraktform enthält. Das Gemisch von Tee-Extrakt mit Zucker wird dann in Pressen gebracht, welche die Masse unter Anwendung eines geringen Druckes in beliebige Formen pressen. Durch zu starken Druck würde das kristallinische Gefüge zerstört und hierdurch die Leichtlöslichkeit der Konserve beeinträchtigt werden. Die Preßstücke werden sodann getrocknet und verpackt.

Gewürze.

Über Gewürze; von A. Beythien [4]).

Über einige Gewürze aus den französischen Kolonien (Sternanis, Zimmet, Kardamomen, Curcuma, Ingwer, Gewürznelken, Piment, Pfeffer, Vanille); von Balland [5]). Verf. bestimmte in den Gewürzen verschiedener Provenienz den Gehalt an Wasser, Stickstoff-Substanz, Fett, Extraktivstoffe, Cellulose, Asche und ätherischem Öle und beschrieb kurz das mikroskopische Aussehen.

Untersuchung von Macis; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg [6]). Verff. untersuchten eine Reihe Macisproben mit folgendem Ergebnis:

1) Pharm. Centralh. 1903, 262. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 983. 3) d. Pharm. Ztg. 1903, 211. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 957. 5) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, 248 u. 294; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 565. 6) 4. Ber. d. Hygien. Instit. Hamb. 1900—1902, 55.

Bestandteile	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser	7,35	7,39	7,09	3,26	3,31	3,45	9,17	4,10	7,19
Mineralstoffe	2,18	3,13	2,21	2,55	2,52	2,62	1,86	2,71	3,82
In verdünnt. Salzsäure unlösl. Mineralstoffe	0,01	0,03	0,02	—	0,53	0,26	0,07	0,22	1,15
Ätherisches Öl	5,10	5,46	3,62	0,34	1,26	0,69	4,30	0,94	5,13
Ätherextrakt	28,17	37,01	30,43	54,05	52,08	50,03	29,22	51,50	34,51

Außer aus den Farbreaktionen auf Bombay-Macis, die bei No. 4, 5, 6 und 8 positiv ausfielen, geht hier auch aus den gefundenen Mengen für ätherisches Öl und Ätherextrakt die stattgehabte durchweg erhebliche Verfälschung mit Bombay-Macis deutlich hervor.

Über Verfälschungen von Macis, Pfeffer und Safran berichtete A. Nestler[1]). Bei Macis fand er folgende Mischungen: Banda-Macis und Maismehl; Bombay-Macis und Maismehl; Maismehl, gepulverte Semmel, Sandelholz und Kurkuma, wodurch die Farbe der echten Macis täuschend nachgeahmt wird; Bombay-Macis mit gepulverter Semmel; Semmel mit Kurkuma; Semmel, Kurkuma und rotes Sandelholz; Bombay-Macis, Maismehl und Kurkuma; Banda-Macis und Zimtrinde. In schwarzem Pfeffer wurde gefunden: Maismehl; Mais- und Palmkernmehl, Semmel und Pfefferschalen; Palmkernmehl und Reiskleie; Mais- und Palmkernmehl; Pfefferschalen und Sand; gemahlene Ausreuter; Kochsalz. Die Fälschungen des Safrans bestanden meist in Saflor und Zungenblüten der Ringelblume, Eisenocker und Schwerspat. Verf. macht noch auf eigentümliche, wasserlösliche Kristalle an den Narben einiger Safransorten aufmerksam, die er für Effloressenzen des nach J. König 14—15 % betragenden Zuckergehaltes hält.

Bei der Beurteilung des Pfeffers nach dem Gehalte an Rohfaser und Piperin muß nach Hebebrand[2]) mit großer Vorsicht vorgegangen werden. Vor allem muß berücksichtigt werden, daß die in den Vereinbarungen angegebenen Werte 9—15 % für Rohfaser und 4,5—7,5 % für Piperin nicht Grenzwerte sind. Verf. führt eine ganze Reihe von Forschern an, die in garantiert reinen, selbstgemahlenen Proben mehr als 15 % Rohfaser gefunden haben. Sehr interessant sind die Untersuchungen von Winton, Ogden und Mitchell. Nach ihnen enthalten die feineren Pfeffersorten, Singapore, Tellicherry, Lampong, Mangalore, Malabar, 10—12 % Rohfaser, während die schlechtere als Acheen, Sumatra oder Penang bezeichnete Sorte, auch wenn sie vollständig rein ist, je nach der Qualität 13—18 %, im Mittel 16 % Rohfaser enthält. Auch macht Verf. darauf aufmerksam, daß in Österreich als Höchstzahl für Rohfaser 14 %, in der Schweiz 25 % angenommen worden ist, und daß aus solchen Festsetzungen wenig erfreuliche Zustände resultieren. Dazu kommt noch, daß gerade die rohfaserreiche Sorte Acheen nach den Untersuchungen genannter Forscher auch den

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1033. 2) Ebenda 347.

höchsten Gehalt an ätherischem Öl, an ätherlöslichem Stickstoff und alkohollöslichem Extrakte aufweist, also an Stoffen, die die Wirksamkeit des Gewürzes bedingen. Ganz ähnlich liegt es mit der Bestimmung des Piperins. Namentlich ist dafür keine einwandfreie Methode bekannt; die von Cazeneuve und Caillol, welche in den Vereinbarungen empfohlen wird, liefert durchaus unreine Produkte. Bauer und Hilger haben die Bestimmung versucht durch Überführen in Piperinsäure und Titration, dann später durch Behandeln des alkoholisch-ätherischen Auszuges mit Salpetersäure, Zersetzen durch Kalilauge und Titration des durch Wasserdampf übergetriebenen Piperidins. Das Verfahren ist nur mit reinem Piperin geprüft worden, und es sind Fehler durch den Gehalt des Pfeffers an vorgebildetem Piperidin und an Lecithin zu befürchten. Aus diesem Grunde sind Winton, Ogden und Mitchell dazu gekommen, den Pfeffer 20 Stunden mit Äther zu extrahieren, das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur zu verjagen und 18 Stunden über Schwefelsäure zu trocknen. Nach der Wägung wird der Rückstand 6 Stunden bei 100—110° C. getrocknet bis zur Gewichtskonstanz und wieder gewogen. Schließlich wird der Rückstand mit 1 g Kupfersulfat, 1 g rotem Quecksilberoxyd, 15—18 g Kaliumsulfat und 25 ccm Schwefelsäure gekocht und der Stickstoffgehalt desselben bestimmt. Hierzu werden 10 g Substanz angewendet. Aus dem Stickstoffgehalte wird der Piperingehalt berechnet. Verf. hält diesen Weg für den gangbarsten, um annehmbare Resultate zu erhalten.

Künstlicher Pfeffer in Körnern; von F. Bimbi[1]). Die vom Verf. untersuchten schwarzen Pfefferkörner bestanden nur zu 50 % aus echten Singapore-Körnern, die andere Hälfte setzte sich zusammen aus Pfefferabfall, Getreidemehl und Lignin (Oliventrester), welche mit Dextrin zusammengehalten und mit Kohlenpulver gefärbt waren. Die chemische Analyse ergab folgende Zahlen in Prozenten:

	Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett	Äther. Öl	Harz, Piperin	Stärke etc.	Rohfaser	Asche	Chlor	Alkohol-Extrakt
Echter Pfeffer . .	12,0	11,58	—	1,65	7,45	51,09	4,55	4,55	6,00	10,30
Künstlicher Pfeffer .	10,6	3,98	4,92	—	1,27	22,88	6,60	6,60	0,06	5,25

Charakteristisch für die natürlichen und künstlichen Pfeffer ist ihr Verhalten in einer Lösung gleicher Teile destillierten Wassers und Glyzerins.

Über den Zuckergehalt von Zimtrinden. Anläßlich der Forderung einiger Gewürzmüller, bei der Vermahlung von Zimt zur Verminderung des Verstäubens Rohrzucker anwenden zu dürfen, hat

1) Boll. Chim. Farmac. 1902, 41, 600; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 51.

O. v. Czadek[1]) die in gleicher Weise vorgenommene Vermahlung von zwei Zimtballen gleicher Herkunft, von denen der eine 3 % Rohrzucker zugesetzt erhielt, verfolgt. Obwohl der Versuch zu bestätigen scheint, daß Zuckerzusatz die Verstäubung vermindert (statt 4,6 % Verluste nur 1 %), hält Verf. es doch für zweckmäßiger, die Verstäubung durch geeignete Siebvorrichtungen zu verhindern. Die Untersuchung mehrerer Proben von Cassia lignea und ceylanicum ergab, daß nicht mehr als 2 % Zucker, als Invertzucker berechnet und zwischen 0,09 und 0,53 % an Rohrzucker vorhanden waren. Eine Probe von Cassia vera enthielt 6,22 %, eine andere in den inneren Rindenteilen 4,19 %, in den äußeren nur 1,4 % Zucker. Der Gehalt an Rohrzucker bewegte sich bei allen Proben in den angegebenen Grenzen. Geringere Zusätze von Rohrzucker werden durch Ausschütteln mit Chloroform und Untersuchung des Bodensatzes leicht nachgewiesen.

Zimt. Einen ungewöhnlich hohen Stärkegehalt fanden A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch[2]) in mehreren Zimtproben. Eine Beanstandung konnte nicht erfolgen, da es gelang, die gleiche Droge in ungemahlenem Zustande zu erhalten. Diese besaß, ebenso wie das gemahlene Muster, den hohen Stärkegehalt von 25—26 %, und bot auch unter dem Mikroskope das gleiche Bild wie das Pulver.

Zur *Bestimmung des Zimtaldehyds im Zimt* verfährt man nach J. Hanus[3]) folgendermaßen: In einem größeren Erlenmeyer-Kolben werden 5—8 g fein gemahlener Zimt mit 100 ccm Wasser übergossen. Der Kolben wird alsdann durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein dünnes, unten ausgezogenes Glasrohr, das zur Dampfzuleitung dient, bis fast auf den Boden des Kolbens führt und ein kurzes knieförmig gebogenes, welches mit einem Kühler verbunden ist. Zuerst wird der Kolben mit dem Zimt zum Kochen erhitzt und dann unter Wasserdampfzuleitung 400 ccm abdestilliert. Das Destillat wird im Scheidetrichter 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden in einem Erlenmeyer-Kolben abdestilliert. Zum zurückbleibenden, gelblichen Öle setzt man 85 ccm Wasser, schüttelt tüchtig um, bis das Öl gleichmäßig emulgiert ist und fügt etwa 0,25 g Semioxamazid in 15 ccm heißem Wasser hinzu. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden filtriert und bei 105° im Lufttrockenschranke getrocknet. Das gefundene Azon ergibt, mit 0,6083 multipliziert, die Menge des Aldehyds in Grammen.

Zimtverfälschung. Schmitz-Dumont[4]) berichtete über eine Fälschung des Zimts. Farbe, Geruch und Geschmack der zu untersuchenden Probe stimmte mit Cassia-Rinden-Zimt gut überein, nur unter dem Mikroskop ließen sich der Cassia-Rinde fremde Elemente, unter anderem keulenförmige Stärkekörner, Leiter- und Treppen-

1) Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 1903, 524. 2) Ber. d. chem. Unters.-Amts Dresden 1902, 18. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 825. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 32.

gefäße wahrnehmen. Es handelte sich um eine Verfälschung mit Galgantpulver. Durch einen solchen Zusatz wird das Aroma alter, lange gelagerter Zimtsorten erhöht, außerdem ist Galgantpulver schon zum halben Preise selbst von schlechten Zimtsorten zu kaufen. Um den brennend scharfen Geschmack des Galgants zu vermeiden, hatten die geschickten Fälscher extrahierte Wurzeln vermahlen.

Bier.

Die Farbbestimmung der Würze nach den Vereinbarungen auf dem V. intern. Kongreß für Chemie zu Berlin 1903 im Vergleich zu dem bis jetzt angegebenen Farbentypus; von H. Hanow [1]). Nach den neuesten Vereinbarungen wird die Farbbestimmung mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung ausgeführt, eine Umrechnung auf 10 %ige Würze oder auf 100 g Extrakt, wie es früher die Berliner Versuchsstation tat, findet nicht mehr statt. Zum raschen Vergleich hat Verf. für Würzen von 7,5—8,8 ° B. die den jetzigen Farbenangaben entsprechenden Typen berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt.

Über Extraktbestimmungen im Bier; von E. Ackermann und O. v. Spindler [2]). Verff. empfehlen zur Kontrolle der Extraktbestimmung im Bier die Anwendung des Zeissschen Eintauchrefraktometer.

Nachweis der Kleistertrübung im Bier. Eine häufig auftretende Erscheinung ist das Trübwerden des Bieres. Die Ursachen hierzu können mannigfacher Art, z. B. durch suspendierte Hefen (meist wilde Rassen), durch Hopfenharz, durch Bakterien und durch Stärkekleister veranlaßt sein. Über den Nachweis von Trübungen berichtete Lindner [3]). Hefetrübungen sind auf zu starke Abkühlung der Keller und infolgedessen zu langsame Gärung, die dem Überwuchern wilder Heferassen günstig ist, zurückzuführen. Kleistertrübungen dagegen sind eine Folge schlechter Gerste oder unrichtiger Betriebsführung. Zum Nachweis der Trübungen bedient man sich mit Vorteil auch hier der Hängetropfenkulturen. Am unteren Ende des Tropfens sammeln sich die die Trübung bewirkenden Sedimente, deren Unterscheidung dem Ungeübteren Schwierigkeiten macht. Will man sich ein deutliches Bild der Kleistertrübung darstellen, so wird man daher zur mikrochemischen Reaktion seine Zuflucht nehmen. Direktes Hinzufügen von Jod zum Hängetropfen würde aber das Bild und die mühsam bewirkte Sedimentirung der Trübstoffe zerstören. Man bringt daher auf den Boden des hohlgeschliffenen Objektivträgers ein Tröpfchen Jodlösung und kann im Falle von Kleistertrübung nunmehr die langsam fortschreitende Blaufärbung der Sedimente beobachten, während sich etwa anwesende Hefezellen und Bakterien gelb färben.

---

1) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 498; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 1, 506. 2) Ztschr. ges. Brauwes. 1903, 441.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 274; d. Pharm. Centralh. 1903, 728.

Die Kohlensäure im Bier; von O. Mohr[1]). Verf. wies nach, daß die Kohlensäure im Biere einfach gelöst ist und nicht etwa in einer, wenn auch nur schwachen Bindung vorhanden ist. Durch einfaches Imprägnieren dem Biere einverleibte Kohlensäure ist nicht lockerer gebunden als die durch Nachgärung auf dem gespundeten Fasse vom Biere aufgenommene Kohlensäure. Die Erscheinung, daß Kohlensäure im Biere nicht haftet, hat ihre Ursache nicht in der Art und Weise, wie die Kohlensäure ins Bier gelangt ist, sondern an der Zusammensetzung des Bieres.

Über den Eisengehalt von Bieren, sowie über dessen Beziehungen zum Eisengehalte des Peches; von Jos. Brand[2]). Verf. hat vor einigen Jahren auf die eisenlösenden Eigenschaften des Bieres aufmerksam gemacht und über einen Fall berichtet, wo bei Verwendung eiserner Spundbüchsen bei den Transportgefäßen im Biere gelber Schlamm und Eisengeschmack hervorgerufen wurde. Solche Fälle sind inzwischen sehr viele beobachtet worden, durch Lackieren der Spundbüchsen kann diese unangenehme Erscheinung bedeutend eingeschränkt werden. Zum qualitativen Nachweis des Eisens versetzt man die Bierprobe am besten mit Salzsäure und Rhodankalium und schüttelt mit Äther aus, wobei Eisen noch in einer Verdünnung von 1:1000000 nachgewiesen werden kann. Verf. fand im Biere, welches in Transportfässern mit eisernen Spundbüchsen gelagert hatte, im höchsten Falle 0,5 g Eisen pro Hektoliter; ein Bier mit 0,2 g Eisen im Hektoliter schmeckt bereits deutlich tintig. Da die Verwendung von eisenhaltigen Pechen als Ursache des Eisengehaltes der Biere vermutet wurde, stellte Verf. diesbezügliche Versuche an. Bierflaschen wurden mit eisenhaltigem Pech ausgepicht und in denselben helle und dunkle Biere 4 Wochen darin gelagert. Das Bier hatte nach dieser Zeit kein Eisen aufgenommen.

Zum Nachweis von Saccharin in Bier, Wein u. s. w. behandeln Bougre und Boucher[3]) die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganatlösung und Schwefelsäure, wodurch sie entfärbt werden. Den Permanganatüberschuß entfernen sie mit schwefliger Säure. Bei dieser Behandlung werden die Salicylsäure und die Gerbstoffe zerstört, während Saccharin nicht verändert wird und mit Äther extrahiert werden kann. Zur Charakterisierung des Saccharins kann dann Börnsteins Reagens (Resorcin und Schwefelsäure) benutzt werden, da das Saccharin frei von Extraktivstoffen erhalten wird. Statt des Permanganats kann man auch Bromwasser nehmen, Permanganat ist aber besser.

Zum Nachweis des Saccharins im Bier ist nach Wauters[4]) die Umwandlung des mit Äther extrahierten Saccharins in Salicylsäure durch Ätzkali charakteristisch, wenn man die Ätzkalischmelze in wenig Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert und mit Chloroform ausschüttelt. Das abgeschiedene Chloroform wird mit Wasser

---

1) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 153. 2) Ztschr. ges. Brauw. 1903, 133. 3) Chem.-Ztg. 1903, 282. 4) Ebenda 1227.

und etwas Eisenchlorid geschüttelt, wobei sich das Wasser bei Anwesenheit von aus Saccharin entstandener Salicylsäure violett färbt. Die Bitterstoffe des Hopfens und ihre Ersatzmittel, Quassia, Enzian u. s. w., geben unter diesen Verhältnissen keine Färbung; Glycyrrhizin in konzentrierter Lösung liefert bei der Behandlung mit Ätzkali einen Körper, der mit Eisenchlorid eine sehr schwache violettbraune, unbeständige Färbung gibt, die von derjenigen der Salicylsäure sehr verschieden ist.

J. Nordenskjöld[1]) gab folgendes Verfahren zum *Nachweis von Saccharin im Bier* an. Letzteres wird unter Zusatz von 1—2 ccm Phosphorsäure und einigen Kristallen von Kupferacetat (zur Ausfällung des Hopfenharzes) mit grobem Sande ziemlich eingedampft. Dann wird die Masse mit einem Gemisch gleicher Teile Äther und Petroleumäther behandelt, bis das Gemisch dickflüssig wird. Hierauf wird es in einen 300 ccm-Kolben gebracht, mit noch 100—200 ccm der Äthermischung versetzt und 2—3 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die klare Ätherschicht abgegossen und der Rückstand mit Äther nachgespült. Die ganze Flüssigkeit wird nunmehr durch Glaswolle filtriert und auf 5 ccm abdestilliert. Dieser Rest wird unter Zusatz von 2 Tropfen einer 10 %igen Sodalösung zur Trockne eingedampft. Schmeckt der Rückstand stark süß, so wird er mit einem Gemisch aus reiner Soda und Salpeter geschmolzen und dann in Wasser gelöst. Wird diese Lösung durch Baryumchlorid gefällt, so war das Bier mit Saccharin versetzt, und man erhält mindestens 75 % des letzteren als Baryumsulfat ausgefällt.

Volumetrische Bestimmung des Fluors im Bier nach Penfield; von F. P. Treadwell und A. A. Koch[2]). Für diese Methode wird ein Apparat gebraucht, welcher aus einer Uförmigen Zersetzungsröhre besteht, deren einer birnförmiger Schenkel von etwa 60 ccm Inhalt durch Glasschliff mit einem 30 cm langen, mit gewaschenen und getrockneten Glasperlen gefülltem U-Rohr, das in kaltem Wasser steht, verbunden ist. Der andere zylindrische Schenkel trägt in einem Gummistopfen einen langstieligen Scheidetrichter. Der zweite Schenkel des Perlenrohres steht in Verbindung mit 2 kleinen Peligotschen Röhren, die zusammen 15—20 ccm mit Chlorkalium gesättigtem 50 %igen Alkohol enthalten. Zersetzungs- und Perlenrohr müssen rein und trocken sein. 100 ccm Bier werden in einer Porzellanschale mit 8—10 ccm $^2/_1$ n-Natronlauge und 4 ccm $^2/_1$ n-Sodalösung zum Sieden erhitzt, kochend mit Chlorcalcium im großen Überschuß gefällt und 5 Minuten im Sieden erhalten. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, getrocknet. Der Niederschlag wird möglichst vollkommen in einen Platintiegel gebracht, das Filter verascht und das ganze 20 Minuten geglüht. Nach dem Erkalten wird die Masse im Achatmörser feinst zer-

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 328.
2) d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 510.

rieben, mit 1,5 g ausgeglühtem Quarzpulver oder Seesand in den zylindrischen Schenkel der Zersetzungsröhre gebracht und durch Schütteln gemischt. Hierauf läßt man aus dem Scheidetrichter 20—25 ccm Schwefelsäure, die vorher durch Erhitzen im Porzellantiegel bis zum Sieden und Erkaltenlassen im Exsikkator völlig entwässert wurde, langsam zufließen. Dann leitet man durch den Scheidetrichter einen durch Kalilauge, Natronkalk, Chlorcalcium und Schwefelsäure gewaschenen Luftstrom so, daß 2—3 Blasen in der Sekunde durch den Apparat gehen und erhitzt gleichzeitig das Zersetzungsrohr im Paraffinbade auf 130—140° unter zeitweiligem Umschütteln. Nach 5 Stunden leitet man die Luft etwas rascher, etwa 6 Blasen in der Sekunde, durch. Der auf der Schwefelsäure anfänglich gebildete Schaum verschwindet nach vollendeter Zersetzung. Man entfernt nun die 2 Peligotschen Röhren, fügt etwas Cochenille oder Lakmoïdlösung zu der Chlorkaliumlösung und titriert die freigewordene Salzsäure mit $^1/_{10}$ N. Natronlauge, nachdem man zuvor die an der Röhrenwand ausgeschiedene Kieselsäure mit einem gebogenen Glasstab tüchtig durchgearbeitet hat. 1 ccm $^1/_{10}$ N. Natronlauge entspricht 0,0057 g Fluor. Das Verfahren eignet sich in derselben Weise auch für die Fluorbestimmung im Wein.

Über die Sarcinakrankheit des Bieres; von N. H. Claussen [1]). Aus sämtlichen kranken Bieren verschiedenster Herkunft isolierte Verf. Pediokokken als Erreger der Sarcinakrankheit. Eine Erklärung, warum diesen Organismen in den Brauereien, wo sie sich einmal eingenistet haben, so schwer beizukommen ist, gab ihr physiologisches Verhalten. Schwache Fluorammonlösungen, mit denen man erfolgreich andere Bakterien, die die Hefe verunreinigen, bekämpfen kann, schädigen nämlich die Pediokokken nicht. Genau wie die Hefe selbst, und im Gegensatz zu den meisten anderen Bakterien, sind die Pediokokken streng an saure oder neutrale Nährböden gebunden und wachsen nicht auf alkalischen Böden. Der Verf. konnte zwei Arten unterscheiden, die durch ihr biologisches Verhalten im Bier charakterisiert sind: 1. *Pediococcus damnosus* ruft im Bier unangenehmen Geruch und Geschmack hervor, ohne es wesentlich zu trüben. Einige Biere zeigten, trotz Vermehrung dieser Art in ihnen, keinerlei Beeinflussung, es ist also auch die Art des Bieres von Bedeutung für das Umschlagen desselben. 2. *Pediococcus perniciosus* bewirkt starke Trübung aller Biere, die er befällt, und gleichzeitig schlechten Geruch und Geschmack.

Über Mittel zur Beschleunigung der Biergärung und der Reifung des Bieres; von L. Nathan [2]). Für die Beschleunigung der Biergärung und der Reifung des Bieres sind folgende Methoden brauchbar: 1. Das Bier wird während der Gärung, welche in geschlossenen Gefäßen stattfindet, durch einen Rührer bewegt. Werden

1) Centralbl. f. Bakter. II, Bd. X, 561.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 395.

vollmundige Biere gewünscht, so wird das Rühren periodisiert und weniger stark angewendet, so daß die Vermehrung der Hefe eine weniger starke ist. Werden weniger vollschmeckende eiweißärmere Biere verlangt, so hat man es in der Hand, solche durch häufigeres oder beständiges Rühren zu erzielen. Die Vergärung schwankt zwischen 3—6 Tagen. 2. Zur Beschleunigung der Reifung des Bieres ist die Gärung im Vakuum von 1—2 m Wassersäule zu empfehlen, die gewonnene Kohlensäure wird gereinigt, verflüssigt und dabei von der atmosphärischen Luft befreit und dem Biere nach Fertigstellung wieder zugesetzt. 3. Das vergorene Bier wird von der Hefe getrennt und alsdann mit Kohlensäure gewaschen, indem dieselbe durch die Flüssigkeit geblasen wird, bis das Bier seinen jungen Geruch vollständig verloren hat. Dieses Bierherstellungsverfahren wird in großen, glasemaillierten Gefäßen angewendet und dauert etwa 7—10 Tage.

Alkohol- und Extraktgehalt der in Dresden ausgeschenkten Biere; von Süss[1]).

Die Zusammensetzung der Münchener Biere; von E. Prior[2]).

Über die Herstellung der alten Leuvenschen Biere; von Verhelst[3]).

Zur Kenntnis alter pasteurisierter Biere; von Rich. Braun und G. Graf[4]).

Verfahren zum Trinken gegorener Getränke vermittels des gasförmigen Gärungsprodukte. Die möglichst luftfreien Gärungsgase werden zunächst zur Schonung der Äther und zur Absorption unangenehm saurer Produkte in Gegenwart von zuvor gekühlter luftfreier Flüssigkeit komprimiert. Hierauf drückt man das Gemisch aus verdichtetem Gas und Flüssigkeit von oben in einen kühl gehaltenen Wascher, so daß die Flüssigkeit in Form eines Sprühregens durch bereits vorhandenes Gasgemisch fallend letzterem eine weitere Menge der unangenehm sauren Produkte entzieht, und kühlt das so gereinigte Gemisch in Kühlern unter Druck bis unter die Temperatur des zu erfrischenden Getränkes. Mit dem so erhaltenen Gasgemisch wird alsdann das betreffende Getränk, z. B. Bier, in bekannter Weise imprägniert. D. R.-P. No. 136561. Jacob Frederic Wittemann in New-York.

Über die Herstellung von Weizenbier berichtete Bernh. Fischer[5]) folgenden Fall. Eine Brauerei fabrizierte aus 500 kg Malzschrot unter Zusatz einer gewissen Menge Rübenzucker und 500—600 g Saccharin 60 hl sogenanntes Weizenbier. Die Brauerei hatte in einem Monat mehr als 100 kg Saccharin bezogen.

Justs Kaseïn, angeblich ein neues Klärmittel für Biere; von W. Rommel[6]). Das Justsche Kaseïn (D. R.-P. 122458 und 135350), das sich zur Klärung von trübem Wein, Bier, Essig in hervorragender Weise eignen soll, wurde vom Verf. auf diese Eigenschaft geprüft. Es konnte jedoch nicht die geringste Klärwirkung festgestellt werden.

---

1) Arb. a. d. Hygien. Institut zu Dresden 1903, 1; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 511. 2) Bayr. Brauerei-Journ. 1902, 352; Chem.-Ztg. 1902, Rep. 343. 3) Bull. Assoc. Belg. Chim. 1903, 250; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 509. 4) Ztschr. ges. Brauw. 1903, 249; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 177. 5) Jahresber. d. Unters.-Amts Breslau 1902, 9. 6) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 456.

Vereinbarungen der Brauerei-Versuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich, betreffend die Ausführung der Malzuntersuchung [1]).

Die Wasserbestimmung in Malz, Hefe, Trebern, Hopfen und Stärke; von J. F. Hoffmann und J. H. Schulze [2]). Verff. empfehlen einen Apparat, der aus einem Destillationskessel von Metall, einer Kühlvorrichtung und einer graduierten Bürette, in welcher das abdestillierte Wasser aufgefangen und gemessen wird, besteht. In die Destillierblase wird das betreffende Material, in dem die Wasserbestimmung ausgeführt werden soll, gebracht, alsdann 200 ccm gutes Schmieröl, sowie etwas Terpentinöl und Toluol gebracht und etwa 15 Minuten auf 160° erhalten. Hierauf wird nach weiterem Zusatz von Terpentinöl auf 175° erhitzt. Der Wassergehalt kann direkt in Prozenten am Meßgefäß abgelesen werden.

Über den Wassergehalt im lagernden Malz; von Jos. Fries [3]).

Über Malzanalyse; von Arthur Ling [4]). Verf. besprach zunächst den Wert der chemischen Untersuchung des Malzes für die Praxis und betonte die Wichtigkeit einheitlicher analytischer Methoden zur Untersuchung der Rohmaterialien. Zur Bestimmung der diastatischen Kraft hat Verf. eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, um die Genauigkeit von Kjeldahls Proportionalitätsgesetz zu erproben, er fand aber, daß das Gesetz weder für Grünmalz noch für schwach abgedarrtes Malz gilt, wenn man die Auszüge aus denselben auf gelöste Stärke bei gewöhnlichen Temperaturen einwirken läßt. Alsdann ging Verf. auf die Arbeiten Effronts sowie Fernbachs ein, welche von dem Einfluß der Säuren und Alkalien, sowie verschiedenen Salzen auf die Diastasewirkung handeln und teilte eine von ihm gemachte Beobachtung mit, daß beim Feuchtwerden des Malzes eine Zunahme der diastatischen Kraft beobachtet werden konnte. Um den Forderungen des Proportionalitätsgesetzes nachzukommen, ist es nötig, daß sehr verdünnte Diastaselösungen auf die Stärkelösungen einwirken, auch bekommt man mit diesem Gesetze übereinstimmendere Zahlen, wenn man diese Bestimmungen bei den in der Brauerei üblichen Temperaturen vornimmt. Schließlich wurden die Bestimmung des Extraktes im Malz und die einzelnen Faktoren besprochen, welche eine genaue Übereinstimmung der Laboratoriumsausbeuten mit denen der Praxis unmöglich machen.

Bestehen zwischen Eiweißgehalt des Malzes und seinem Extraktgehalt Beziehungen?; von H. Hanow und O. Neumann [5]). Verff. untersuchten 203 Malze auf Eiweiß und Extraktgehalt. Aus den Resultaten ergibt sich, daß in der Tat der Extraktgehalt mit dem wachsenden Eiweißgehalt fällt. Ferner besteht auch ein Zusammen-

---

1) Ztschr. ges. Brauwes. 1903, 523; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 496. 2) Wochenschr. Brauerei 1903, 217 u. 359. 3) Ztschr. ges. Brauw. 1903, 553; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 503. 4) Ebenda 1902, 473 u. 485; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 712. 5) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 601.

hang zwischen dem Proteïngehalt der Gerste und dem des daraus gewonnenen Malzes.

Die Bedeutung von Grobschrot und Feinmehl in der Malzanalyse; von G. Bode[1]).

Über die Keimfähigkeit von Darrmalzen; von K. Schnitzlein[2]). Verf. stellte mit 5 Malzen des Pilsener Typus und 6 Malzen des Münchener Typus verschiedener Herkunft Keimversuche an. Die eine Stunde lang vorgequellten Körner wurden zwischen mäßig feucht gehaltenem Filtrierpapier eingelegt und einer gleichmäßigen Temperatur von 25° C. ausgesetzt. Die Keimfähigkeit der Malze schwankte beim Münchener Typus zwischen 0,75 und 4,25 %, beim Pilsener Typus zwischen 11,0 und 51,5 %.

Über den Einfluß der Glasigkeit, der Blattkeimlänge, der Körnergröße und der Beschaffenheit des Malzmehles auf die Zusammensetzung der Würze; von J. Jalowetz und G. Ewald[3]).

Über geschwefelte Malze; von J. Satava[4]). Um den Einfluß des Schwefelns des Malzes auf dessen Verhalten beim Maischen zu studieren, unternahm Verf. eine Reihe von Versuchen. Zu diesem Zwecke dienten Malze, die mit mehr oder minder starker Schwefelung, sowie ohne solche auf derselben Darre abgedarrt worden waren. Ferner wurden ungeschwefelte Malze mit verschiedenen Mengen von schwefliger Säure eingemaischt. Aus sämtlichen Beobachtungen zieht Verf. folgende Schlüsse: Der Extraktgehalt nimmt durch die Schwefelung zu. Die Verzuckerungszeit wird durch das Schwefeln absolut nicht verändert. Der Geruch der Maische erfährt bei normal geschwefelten Malzen keine merkliche Abnahme. Geschwefelte Malze liefern in der Regel lichtfarbigere und haltbarere Würzen. Die Befürchtungen und Warnungen vor geschwefelten Malzen haben sich, nach Verf.s Ansicht, als unbegründet herausgestellt und aus der Praxis seien bisher keinerlei Klagen über schädliche Wirkung geschwefelter Malze und Hopfen laut geworden. Die Annahme, daß durch das Schwefeln die Widerstandsfähigkeit des Malzes gegen das Feuchtwerden erhöht werde, fand durch einen Versuch keine Bestätigung.

Zur Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens des Malzes; von Lintner und Sollied[5])

Zur Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit von Malzpräparaten empfiehlt A. Pollak[6]) eine von v. Egloffstein ausgearbeitete Methode, welche darauf beruht, daß die Menge von gebildeter Rohmaltose maßanalytisch bestimmt wird, welche von einer Gewichtsmenge des zu untersuchenden Körpers in bestimmter Zeit,

1) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 381; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 506. 2) Ztschr. ges. Brauw. 1903, 185. 3) Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1903, 73; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I. 173. 4) Ebenda 1902, 424; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 711. 5) Ztschr. ges. Brauw. 1903, 329; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 172. 6) Pharm. Post 1903, Nr. 22; d. Pharm. Ztg. 1903, 903.

bei bestimmter Temperatur, unter bestimmten Mengenverhältnissen gebildet wird. Sie besteht aus einer empirisch gefundenen Vorprüfung, der eigentlichen Verzuckerung und der Rohmaltosebestimmung. Durch diese Anordnung ist man in der Lage, neben der exakten Bestimmung der verzuckernden Kraft der Amylase ihre stärkeverflüssigende Kraft zu kontrollieren und eventuell exakt auszudrücken. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens muß auf die Orignalarbeit verwiesen werden.

Über die Vorgänge beim Karamelisieren von Malz und Bierwürzen; von E. Prior[1]; sowie von G. Barth[2]).

Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien, gehopften Malzgetränkes. Heiße gehopfte Bierwürze wird unter einem Drucke von etwa 10 Atm. mit Kohlensäure imprägniert, hierauf unter Aufrechterhaltung dieses Druckes gekühlt und nach einer gewissen Druckverminderung durch Filtration von den ausgeschiedenen Stoffen befreit. Die auf diese Weise erhaltene klare Bierwürze bringt man schließlich unter einen Kohlensäuredruck von etwa 10 Atm. und hält sie unter diesem Druck bis zum Abfüllen auf Flaschen oder dergl. D. R.-P. 142893. Valentin Lapp in Leipzig-Lindenau.

Die Identifizierung und Zusammensetzung von Malz-Getränken; von Ch. L. Parsons[3]). Asche von gemälztem Korn ist reich an Phosphor und Kalium, arm an Sulfaten, während bei der Asche von Glukose das Umgekehrte der Fall ist. Diese Substanzen, sowie die Stickstoffsubstanzen des Getreides gehen in reichlichen Mengen in das Bier über, während der Gehalt an diesen Substanzen bei mit Glukose hergestellten Getränken nur gering ist. Der Gehalt an stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Substanzen kann daher zur Beurteilung der Herstellungsart solcher Getränke dienen.

Beiträge zur Chemie des Hopfens; von M. Bamberger und A. Landsiedl[4]).

Wertschätzung und praktische Ausnutzung des Hopfens; von E Hantke[5]).

Wein.

Wormser Weinmost wird ein alkoholfreier Traubensaft genannt, der in Fässern lange gelagert, dort ausgereift und wenig veredelt ist, ohne an Blume verloren zu haben. Eine Flasche von $^3/_4$ Liter soll 3 Pfund Trauben entsprechen. Obwohl er keinen Weingeist enthält, wird er als Sanitätswein infolge seines Nähr- und Heilwertes empfohlen. An Lävulose soll er 19 bis 20 $^0/_0$, außerdem Fruchtsäuren (keimtötend, auflösend, erfrischend), die wichtigsten blut- und knochenbildenden Mineralsalze und das Fruchteiweiß Pektin enthalten. Zu beziehen ist derselbe durch die Deutsche Weinmost-Kelterei H. Lampe & Co., G. m. b. H., in Worms a. Rh.[6]).

Die Weinfässer, -bottiche, -fuder und -zisternen und die Kälte; von P. Carles[7]).

Über das Ausfrierenlassen des Weines; von Monti[8]). Verf. versuchte den Alkoholgehalt durch Ausfrieren zu erhöhen. Als ein

1) Ztschr. angew. Chem. 1903, 293. 2) Ztschr. ges. Brauw. 1903, 349. 3) Journ. Am. Chem. Soc. 1902, 1170. 4) Ztschr. ges. Brauw. 1902, 461; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 713. 5) Ebenda 1903, 217; ebenda 1904, I, 174. 6) Pharm. Centralh. 1903, 303. 7) Répert. Pharm. 1903, 99; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 350. 8) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 582.

großer Teil der Flüssigkeit erstarrt war, untersuchte er die Zusammensetzung des gebildeten Eises und des flüssig gebliebenen Anteils. Wider Erwarten fand er, daß sich nicht reines Eis ausgeschieden hatte, sondern daß im Gegenteil der gefrorene Teil mehr Alkohol, Farbstoffe und Säure enthielt als die Flüssigkeit. Ließ er den Wein vollständig gefrieren und den gebildeten Eisblock längere Zeit stehen, so machte sich eine auffällige Diffusionserscheinung bemerkbar. Die gelösten Stoffe wandern nach unten und oben verbleibt reines Eis. Durch Wiederholung dieses Verfahrens kann man schließlich 80 % des im Wein enthaltenen Wassers als reines Eis entfernen. Nach Verf.s Angabe leidet der Geschmack von Wein oder Bier nicht durch das Gefrieren, was Lepsius aus eigener Erfahrung bestätige; man könne durch Gefrierenlassen Bier lange Zeit schmackhaft erhalten.

Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1901; von K. Windisch[1]).

Extrakt und Bouquet der Weine. Verteidigung der französischen Weine; von P. Carles[2]).

Über die chemischen Eigenschaften der Weine, welche von vom Meltau befallenen Weinstöcken stammen; von E. Manceau[3]). Verf. hat im Juni von drei Parzellen, in die ein Weinberg geteilt wurde, die erste ohne besondere Behandlung gelassen, die zweite dreimal geschwefelt und die dritte mit Kupfersalz behandelt und dann 14 mal geschwefelt. Die nicht geschwefelte Parzelle wurde vom Meltau befallen, die beiden anderen blieben frei davon. Der von den Trauben der infizierten Parzelle hergestellte Most besaß etwas weniger Zucker und mehr Säure als die Moste der von den geschwefelten Parzellen stammenden Trauben. Der Gehalt an Mineralstoffen war geringer im ersteren, der Gehalt an Phosphorsäure und Kali war jedoch in allen drei Fällen gleich. Am meisten schwankte der Stickstoffgehalt der Moste und Weine, derselbe war im ersteren Falle erheblich höher.

Über ein neues physikalisches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Wasserzusatzes beim Wein; von G. Maneuvrier[4]). Verf. empfiehlt zum Nachweis der Wässerung eines Weines neben der chemischen Prüfung desselben auch die elektrische Leitfähigkeit oder den Leitungswiderstand heranzuziehen.

Bestimmung des Alkohols im Wein auf chemischem Wege; von E. Martin[5]). Durch Kaliumbichromat wird der Alkohol zu Essigsäure oxydiert und alsdann der Überschuß an Kaliumbichromat mit Ferroammoniumsulfat zurücktitriert. Man verwendet eine Lösung von 42,6087 g Kaliumbichromat im Liter, von der 1 ccm 0,01 g Alkohol entspricht. 10 ccm Wein werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt. Von diesem verdünnten Wein werden 10 ccm in ein

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1903, 297. 2) Répert. Pharm. 1903, 146; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 351. 3) Compt. rend. 1903, 998. 4) Ebenda 281; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 623. 5) Monit. scientif. 1903, 570.

Kölbchen von 50 ccm Inhalt gebracht, das Kölbchen mit einem durchbohrten Stopfen geschlossen, der eine zweimal gebogene Glasröhre trägt; die Glasröhre, deren Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, führt in ein zweites Kölbchen von 100 ccm Inhalt. In letzteres Kölbchen bringt man 25 ccm der Kaliumbichromatlösung und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und leitet nun die Dämpfe, die beim Erhitzen des Weines in dem ersten Kolben entstehen, in die heiße Chromsäuremischung. Man erhitzt den Wein solange, bis der Destillationsrückstand noch etwa 3 ccm beträgt. Zum Zurücktitrieren des nicht reduzierten Kaliumbichromats dient eine Lösung von 92 g Ferroammoniumsulfat und 20 g konzentrierter Schwefelsäure im Liter. Auf 25 ccm Kaliumbichromatlösung werden etwa 100 ccm dieser Lösung verbraucht. Als Indikator dient Ferrocyankalium.

Über die Alkoholbestimmung mittels des Ebullioskopes; von Bruno Haas [1]).

Gleichzeitige Bestimmung von Alkohol und Extrakt im Weine; von A. Démichel [2]).

Das Verhältnis von Extrakt zu Mineralstoffen im Weine. Unter 114 Weißweinen, die Karl Windisch [3]) untersuchte, war bei 70 Proben das Extrakt-Mineralstoffverhältnis kleiner als 100 : 10, bei 7 Proben gleich 100 : 10, bei 37 größer als 100 : 10; bei 83 Proben lag das Verhältnis zwischen 100 : 8 und 100 : 11. Irgend eine Gesetzmäßigkeit zwischen dem absoluten Gehalte der Weine an Extrakt und Mineralstoffen und dem Verhältnisse dieser beiden war nicht erkennbar. Bei 7 untersuchten Rotweinen war das Extrakt-Mineralstoffverhältnis durchweg hoch; nur in einem Falle war es kleiner als 100 : 10.

Eine Unterscheidung von mit Alkohol versetzten Mosten und Süßweinen ermöglichen die Ergebnisse der Untersuchungen von Gautier und Halphen [4]). Von Anfang der alkoholischen Gärung verschwindet der Ammoniakstickstoff fast vollständig aus den zuckerhaltigen Flüssigkeiten, während der Stickstoff aus organischen Basen ungefähr konstant bleibt und auch der Eiweißstickstoff keinen merklichen Schwankungen unterliegt. Der Gesamtstickstoff nimmt ab. Dagegen nimmt der Gehalt an flüchtigen Säuren von Anfang an zu. Diese »flüchtige Acidität« ist in 1 l Traubensaft stets kleiner als 0,1 g (als H_2SO_4 gerechnet) und ist, sobald sie 0,15 g überschreitet, neben dem fast völligen Verschwinden des Ammoniakstickstoffes die hervorragendste Eigenschaft gegorener Flüssigkeiten. Glycerin kommt bereits im Traubensafte in Spuren vor, und nimmt im gleichen Verhältnisse zum Gärungsalkohol zu. Künstliche Gemische aus Most und Wein kennzeichnen sich durch größeren Gehalt an Ammoniakstickstoff als 5 mg in 1 l, durch eine 0,1 g

---

1) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903, 808; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 762. 2) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1902/3, 815; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 355.
3) Chem.-Ztg. 1902, 862. 4) Ebenda 1903, 676.

nicht überschreitende »flüchtige Acidität« und durch annähernd gleiche Mengen an Dextrose und Lävulose. In den eigentlichen Süßweinen erreicht der Ammoniakstickstoff nicht 0,010 g in 1 l, die flüchtige Acidität ist größer als 0,1 g und die Mengen an Dextrose und Lävulose sind sehr ungleich.

Zur Charakterisierung von gezuckerten Weinen schlug Curtel [1]) die Verwendung von Salpeter vor, welcher im Verhältnis 1 : 1000 (oder einem niedrigeren, je nach dem Grade der erlaubten Zuckerung) dem Zucker zuzusetzen wäre.

Über den Zuckergehalt der Weine. Gewöhnliche Tischweine sollen nicht mehr als 0,1 bis 0,15 g Zucker in 100 ccm enthalten, anderenfalls können sie durch Gärung wieder trübe werden. Viele Weinhändler lassen, wie Karl Windisch [2]) ermittelte, dem Weine gerne einen Zuckergehalt von 0,2—0,25 g in 100 ccm; die Weine schmecken dadurch voller und runder, es wird die Säure etwas verdeckt. Von 222 Weißweinen hatten 84 weniger als 0,1 g Zucker, 139 weniger als 0,15 und 172 weniger als 0,2 in 100 ccm. 34 Weine mit mehr als 0,3 g Zucker in 100 ccm waren nicht normal durchgegoren. Bei einer Anzahl dieser Weine war die Ursache für das Steckenbleiben in der Gärung in der chemischen Zusammensetzung der Weine nicht erkennbar. Es zeigte sich, daß die Hefe infolge zu niedriger Temperatur die Gärtätigkeit eingestellt hatte. Mehrere Weine waren überzuckert, d. h. sie wurden mit mehr Zucker versetzt, als die Hefe zu bewältigen vermochte. Bei gewässerten und an Hefenährstoffen armen Mosten bleibt bei sonst ungünstigen Verhältnissen die Gärung oft stehen, wenn kaum 10 g Alkohol in 100 ccm gebildet worden sind. Die Essigsäure wirkt gärungshemmend; stichige Weine mit höherem Zuckergehalte sind daher nicht selten. — Beim Kochen von Jungweinen mit Fehlingscher Lösung scheidet sich das Kupferoxydul oft in der Form eines schmutzig gelben, sehr feinen Niederschlages mit schleimigen Stoffen ab, die das Filtrieren sehr erschweren. Hier tut die Behandlung mit Bleiessig gute Dienste.

Über den Nachweis unreinen Stärkezuckers im Wein teilt Wirthle [3]) folgende Beobachtung mit. Ein Wein, dessen Zuckergehalt unter 0,1 % lag, gab im 200 mm Rohre bei der Polarisation + 0,25° W; der Wein enthielt also nach den Angaben der amtlichen Anweisung keinen unreinen Stärkezucker. Trotzdem wurde der Wein weiter untersucht, und zwar in Ermangelung einer passenden Hefe ohne vorhergegangene Vergärung nach der amtlichen Vorschrift zur Polarisation vorbereitet. Bei der Polarisation wurde im 200 mm Rohre eine Drehung von + 0,9° W erhalten. Gleichzeitig wurde in einem Teile der Lösung der Zucker maßanalytisch bestimmt und zu 0,37 % Dextrose gefunden. Diesem Zuckergehalte würde eine Drehung von 0,38° W entsprechen, sodaß also die Differenz von + 0,52° W durch andere Körper hervorgerufen

---

1) Compt. rend. 1903, 98. 2) Chem.-Ztg. 1902, 864.
3) Ebenda 1903, 246.

worden sein muß. Es wurde nun noch der Zuckergehalt des Weines nach der Inversion und nach der Dextrinverzuckerung bestimmt, indem 300 ccm desselben auf 100 ccm eingedampft mit 10 ccm Bleiessig versetzt und auf 150 ccm aufgefüllt wurden. 100 ccm des Filtrates wurden mit überschüssigem Natriumphosphat versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und am folgenden Tage filtriert. Die Inversion wurde nach der Vorschrift der Anlage *B* zu den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze, die Dextrinverzuckerung durch Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure (1,125 spez. Gew.) zu 75 ccm der Lösung und dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vorgenommen. Nach der Inversion wurde 0,06 % und nach der Dextrinverzuckerung 0,12 % Zucker gefunden. Der Wein enthielt also 0,054 % dextrinartige Stoffe. Man kann also hiernach den Nachweis des Zusatzes von unreinem Stärkezucker auch ohne vorherige Vergärung führen, wenn man neben der Polarisation in derselben Flüssigkeit noch den Zucker gewichtsanalytisch bestimmt.

Über Vorkommen und Bestimmung von organischen Säuren im Wein; von A. Partheil und W. Hübner [1]). Verff. fanden, daß die Milchsäure ein Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weins ist, denn dieselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Letzterer Umstand ist eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Milchsäure. Verff. stellten fest, daß die Milchsäure sowohl beim Abdampfen auf dem Wasserbade als auch bei dem Abdestillieren mit Wasserdampf flüchtig ist. Durch überhitzten Wasserdampf wird die Milchsäure vollständig übergetrieben. Zur Bestimmung der Milchsäure neben Essigsäure kann die Zersetzung der Milchsäure durch konzentrierte Schwefelsäure herangezogen werden. Dieselbe verläuft quantitativ nach der Gleichung $CH_3CHOHCOOH = CH_3CHO + H_2O + CO$. Das Kohlenoxyd wird gemessen. Die Milchsäurelösung wird durch Baryt neutralisiert und in einem Fraktionierkolben im Vakuum zur Trockne verdampft. Alsdann verbindet man das Abzugsrohr des Kölbchens mit einem Kalilauge enthaltenden Nitrometer, läßt mittels Hahntrichters einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure einfließen und erhitzt das Kölbchen vorsichtig. Nach Beendigung der Kohlenoxydentwicklung wäscht man das Gas mit Kalilauge und liest das Volumen ab. Multipliziert man das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen mit 0,004022 so erhält man die vorhanden gewesene Menge Milchsäure.

Über den Gehalt der Weine an flüchtigen Säuren. Unter 212 Weißweinen der Jahrgänge 1900 und 1901 fand Karl Windisch [2]) nicht weniger als 72 = 34 %, die mehr als 0,1 g flüchtige Säuren in 100 ccm hatten. Diese Weine waren mit wenigen Ausnahmen stichig oder anderweitig krank. Auch unter den Weinen mit weniger als 0,1 g flüchtigen Säuren fanden sich mehrere, die nach der Kostprobe einen deutlichen Essigstich hatten. Junge Weine (nach dem ersten Abstich geprüft), die stichig sind, haben bisweilen keinen abnorm hohen Essigsäuregehalt; im Laufe der Kellerbehand-

1) Arch. der Pharm. 1903, 412. 2) Chem.-Ztg. 1902, 864.

lung nimmt derselbe jedoch erheblich zu. Bei der technischen Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtigen Säuren muß auf das Alter der Weine bedeutendes Gewicht gelegt werden; Essigsäurewerte, die bei alten, ausgebauten, konsumreifen Weinen durchaus normal sind, können bei Jungweinen bereits auf eine in der Entwickelung begriffene Krankheit hindeuten. Die Mehrzahl der Weißweine (110 von 212) hatten 0,05—0,09 g flüchtige Säuren in 100 ccm. Als Mittelwert wurden 0,102 g in 100 ccm gefunden. Dieser Durchschnittswert ist sehr hoch; seine Höhe rührt daher, daß viele von den untersuchten Weinen wegen Krankheit zur Untersuchung gelangten.

Der Gehalt der Handelsweine an nichtflüchtigen Säuren. 164 von Karl Windisch [1]) untersuchte Weißweine enthielten im Mittel 0,55 g nichtflüchtige Säuren in 100 ccm; 60 % der Weine hatten 0,4—0,6 g nichtflüchtige Säuren in 100 ccm.

Der Gehalt der Handelsweine an Gesamtsäure. Unter 172 Weißweinen, die Karl Windisch [2]) untersuchte, hatten 116 = 67,4 % zwischen 0,5 und 0,8 g Gesamtsäure in 100 ccm. Nicht selten findet man auch Weine mit mehr als 1 g Gesamtsäure in 100 ccm; namentlich die Moselweine zeigen häufig so hohe Säuregehalte. Als Durchschnittswert aus 172 Bestimmungen ergaben sich 0,62 g Gesamtsäure in 100 ccm Weißwein.

Die Säureabnahme im Weine beruht nach den Untersuchungen von Seifert [3]) auf der Tätigkeit einiger Bakterienarten, namentlich des fakultativ anaëroben Micrococcus malolacticus. Der Vorgang ist derartig, daß die Apfelsäure unter Bildung einer geringen Menge flüchtiger Säure in Milchsäure gespalten wird. Die anderen Säuren, Bernsteinsäure, Rechts- und Linksweinsäure, Traubensäure, Zitronensäure, Malonsäure, Milchsäure und Essigsäure werden nicht angegriffen. In Nährlösungen, die außer Äpfelsäure auch Zucker enthalten, tritt eine Säurevermehrung ein, weil mehr Säure erzeugt als verbraucht wird. Diese aus dem Zucker erzeugte Säure ist weder Bernstein- noch Milchsäure, wahrscheinlich eine kohlenstoffreichere Verbindung. Die in normalen Weinen vorhandene Milchsäure ist ein Produkt der Äpfelsäurespaltung und hängt also mit dem Säurerückgange zusammen. Die typischen Essigsäurebakterien helfen bei der Zerstörung der Säuren und zwar greifen diese auch die anderen Säuren an. Der Micrococcus malolacticus gedeiht am besten bei 25—34° C.; bei 3—4° C. und 37° C. hört das Wachstum auf. Die Zerlegung der Äpfelsäure geht bei einem Alkoholgehalte bis zu 13 Vol.-% vor sich, doch wird sie durch 9 Vol.-% Alkohol schon stark verlangsamt. Die Anwesenheit von ruhender oder absterbender Hefe begünstigt die Wirksamkeit der Bakterien, weswegen der Rückgang des Säuregehaltes größtenteils auch erst während der auf die Gärung folgenden Lagerung vor sich geht. Nur bei Rotweinen scheint bereits während der Gärung die Milch-

1) Chem.-Ztg. 1903. 2) Ebenda 1902, 863.
3) Ebenda 1903. Rep. 205.

säurebildung vor sich zu gehen. Größerer Stickstoffgehalt begünstigt ebenfalls die Wirkung der Bakterien.

Die Milchsäure im Wein, ihre Entstehung, Beurteilung und technische Bedeutung; von W. Möslinger [1]).

Oxalsäurehaltiger Wein; von Looss [2]). In einem Wein, der sich beim Vermischen mit kalkhaltigem Sodawasser milchig trübte, wurde ein Zusatz von Oxalsäure in folgender Weise nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Der Wein wurde nach Übersättigung mit Ammoniak mit Essigsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag durch Filtration entfernt und das Filtrat mit Calciumacetatlösung versetzt. Der Niederschlag von oxalsaurem Calcium war sehr unrein und mußte öfters durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung einer Reinigung unterworfen werden. In der so erhaltenen Natriumoxalatlösung wurde nach Filtration, Ansäuern mit Essigsäure, Entfernen der Kohlensäure und Zusatz von Chlorammon die Oxalsäure von neuem mit Calciumacetatlösung gefällt. Die Manipulation wurde so oft wiederholt, bis der Niederschlag von oxalsaurem Calcium sich unter dem Mikroskop als rein erwies. Zur Identifizierung wurde ein Teil des bei 105° getrockneten Niederschlages geglüht, wobei 38,1 % (berechnet 38,34 %) CaO gefunden wurden.

Zur Bestimmung der Äpfelsäure im Traubensaft bezw. Wein; von A. Girard und Lindet [3]). Verff. begründeten auf den Unterschied der Löslichkeit des äpfelsauren Bleis in der Wärme und in der Kälte eine Methode zur Bestimmung der Äpfelsäure. Nach Ausfällung der Gesamt-Weinsäure nach Berthelot und Fleuriens Methode verdunstet man den Alkohol und den Äther, nimmt dann mit Wasser auf kocht auf und fügt neutrales Bleiacetat hinzu, bis die Flüssigkeit sich trübt. Man filtriert heiß und läßt alsdann das äpfelsaure Blei auskristallisieren. Am folgenden Tage unterwirft man die Mutterlaugen der gleichen Behandlung und fährt in gleicher Weise solange fort, bis aus den Mutterlaugen beim Erkalten nichts mehr umkrystallisiert. Das gesammelte äpfelsaure Blei wird getrocknet, vom Filter gelöst und gewogen. Das es in Essigsäure löslich ist und solche bei der Fällung in Freiheit gesetzt wird, so muß man am Schluß der Operation Menge und Acidität den Rest-Mutterlaugen bestimmen und eine entsprechende Korrektur anbringen. Die Höhe derselben ergibt sich aus folgender Tabelle:

freie Essigsäure	gelöstes äpfelsaures Blei
in 100 ccm Mutterlauge	
0,21 g	0,10 g
0,40 g	0,13 g
0,55 g	0,16 g
0,73 g	0,18 g
0,90 g	0,20 g

---

1) Ztschr. öffentl. Chem. 1903, 371. 2) Ber. d. landw. Versuchsanst. Augustenburg 1902, 17. 3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 19, 585; d. Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 455.

Zur Bestimmung der Bernsteinsäure im Weine gab Kunz[1]) eine neue Methode an, die auf der Unveränderlichkeit der Bernsteinsäure durch Permanganat unter gewissen Bedingungen sich gründet. 150 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit 4 g (bei Rotweinen 5 g) gepulvertem Baryumhydroxyd versetzt, das durch Umrühren möglichst in Lösung gebracht wird. Nach Zusatz von 3 ccm Chlorbaryumlösung (1 : 9) wird die Flüssigkeit in einen Meßkolben übergeführt, auf 150 ccm aufgefüllt und vom Niederschlage abfiltriert. 100 ccm des Filtrats werden in einem Glaskolben am Rückflußkühler 10 Minuten lang erhitzt, um etwa vorhandene Ester zu verseifen, wobei ein bald nachlassendes Schäumen eintritt. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure eingeleitet. Den Inhalt des Kolbens bringt man in eine Porzellanschale und dampft zur Sirupdicke ein. Der Rückstand wird mit 20 ccm Wasser aufgenommen und unter Umrühren mit 80 ccm 95 Vol.-% Alkohol versetzt, nach 1 bis 2 stündigem Stehen der Niederschlag an der Saugpumpe abfiltriert, mit Alkohol gut gewaschen und mit Hilfe eines Platinspatels und Abspritzen mit heißem Wasser in die Schale zurückgebracht, wo er mit 50 ccm Wasser angerührt und mit 15 ccm Schwefelsäure (1 : 4) zersetzt wird unter Erhitzen auf dem Wasserbade. In die heiße Lösung läßt man anfangs langsam, dann schneller 5 % Permanganatlösung einfließen, bis die Flüssigkeit dunkelrot bleibt; dann wird der Überschuß mit Ferrosulfat entfernt und Flüssigkeit samt Manganoxyd auf 50 ccm eingedampft. Diese Flüssigkeit wird mit reinem, mit Wasser gewaschenem, alkoholfreiem Äther ausgezogen. Verfasser empfiehlt hierzu den Schacherl'schen Apparat, der aus zwei, durch ein hakenförmiges Rohr verbundenen Kölbchen besteht, von denen das obere die zu extrahierende Lösung, das untere das Extraktionsmittel enthält. Das obere Kölbchen trägt einen Rückflußkühler, aus dem das Lösungsmittel durch ein Trichterrohr an den Boden des Kölbchens gelangt, von wo es durch die Flüssigkeit aufsteigt. Die Extraktion dauert 14 bis 16 Stunden. Dann destilliert man den Äther ab, löst in wenig heißem Wasser, filtriert in eine Platinschale und dampft auf dem Wasserbade ab. Die so erhaltene Bernsteinsäurelösung wird in Wasser gelöst, mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge titriert und zur Trennung von etwa vorhandener Schwefel- und Essigsäure als Silbersalz mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung gegen Rhodanammoniumlösung mit Eisenalaun bestimmt. Die Kontrollversuche der einzelnen Operationen haben einwandfreie Resultate ergeben. Mit der von Rau angegebenen Methode hat Verf. schlechte Erfahrungen gemacht, da dort die Hauptmenge der Bernsteinsäure im Filtrate verbleibt. Bei zahlreichen Versuchen mit Weinen hat Verf. gefunden, daß das Verhältnis von Alkohol zu Bernsteinsäure ähnlich schwankt, wie das Alkohol-Glyzerin-verhältnis. Meist lag es zwischen 100 : 0,9 bis 1,10; als Grenzen wurden gefunden 100 : 0,74 und 100 : 1,35. In Verbindung mit

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 721.

dieser Methode bestimmt Verf. die Äpfelsäure durch Überführung mit Natronhydrat bei 120 bis 130° C in Fumarsäure, wofür das genaue Verfahren noch später angegeben werden soll.

Versuche über das Schwarzwerden der Weine; von W. Seifert[1]). Lösungen mit nachstehenden Mengen Weinstein, Weinsäure, Äpfelsäure, Essigsäure, Milchsäure, Alkohol und Gerbsäure wurden mit 0,02 bezw. 0,0014 Eisenpulver auf 100 ccm versetzt. Freie Weinsäure verhinderte am stärksten das Schwarzwerden der Lösung, die Äpfelsäure wirkte schwächer, die Milchsäure noch erheblich schwächer und am schwächsten die Essigsäure. Die Höhe des Eisengehaltes ist ohne großen Einfluß auf den Grad der Schwarzfärbung; auch Weine mit geringem Eisengehalte können unter sonst günstigen Bedingungen schwarz werden. Die geringe Wirkung der Milchsäure bezüglich der Verhütung des Schwarzwerdens erklärt das Auftreten dieses Fehlers bei Weinen deren Säure stark zurückgegangen ist und infolgedessen viel Milchsäure und wenig Äpfelsäure enthalten. Das ungleiche Verhalten der Säuren beruht auf der größeren oder geringeren Oxydationsfähigkeit ihrer Eisenoxydulsalze; essigsaures Eisenoxydul oxydiert sich sehr rasch, weinsaures Eisenoxydul nur sehr langsam. Das Eisen löst sich zunächst als Oxydulsalz, das durch Oxydation in das Oxydsalz übergeht; nur letztere geben mit Gerbstoff einen schwarzen Niederschlag, der aus gerbsaurem Eisen besteht. Der Gerbstoffgehalt der Weine ist von großem Einflusse auf das Auftreten der Schwarzfärbung; je höher der Gerbstoffgehalt ist, um so leichter tritt Schwarzfärbung auf. Bei gerbstoffreichem Weine sollte die Säure möglichst erhalten, der Säurerückgang also verhindert werden; andererseits sollte man die Weißweine nicht zu reich an Gerbstoff werden, also z. B. nicht auf den Trestem angären lassen. Schweflige Säure wirkt in dieser Richtung günstig, indem sie durch ihre reduzierenden Eigenschaften die Oxydation der Eisenoxydulsalze hemmt und nach ihrer Umwandlung in Schwefelsäure aus den äpfelsauren und weinsauren Salzen die Säuren frei macht, also den Säuregehalt etwas erhöht. Durch Schönen mit Gelatine und Einschwefeln des Weines nach dem Abziehen von dem Schönungstrieb läßt sich die schwarze Färbung beseitigen. Kaseïnschönung wirkt auf diesen Fehler nicht ein.

Über das Vorkommen von Salicylsäure im Weine, sowie in Trauben und anderen Früchten; von H. Mastbaum[2]). Verf. untersuchte im Herbst 1901 die Trester von 11 Traubenproben (darunter 10 Rotweintrauben) dieselben gaben sämtlich schwache bis mäßige Salicylsäurereaktion, nur eine Probe eine starke. Im Herbst 1902 verarbeitete Verf. 60 kg. Traubentrester um die Salicylsäure in reinem Zustande herzustellen. Es gelang Verf. zwar reichlich Kristalle zu gewinnen, für die Elementaranalyse waren dieselben jedoch zu unrein. Der Nachweis von Methylsalicylat durch Verseifen mit Natronlauge und Prüfung des Destillates auf

1) Weinlaube 1903 No. 50; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904 II, 258.. 2) Chem.-Ztg. 1903, 829.

Methylalkohol gelang nicht. In zwei Erdbeersorten des Lissaboner Marktes konnte Verf. leicht Salicylsäure nachweisen. Die Kelche und Stiele der Erdbeeren erwiesen sich als sehr reich an Salicylsäure; aus 25 g konnten Salicylsäurekristalle erhalten werden. Die Fruchtstiele von süßen und sauren Kirschen, Birnen, Äpfeln und Bananen, sowie die Stengel, Blätter und Wurzeln von Erdbeerpflanzen vor der Blüte waren frei von Salicylsäure.

Eine beachtenswerte Reaktion auf Fruchtgerbstoff beobachtete W. Kelhofer[1]). Kocht man einen Tropfen Obstwein oder Traubenwein während ca. 1 Minute mit ca. 10 ccm rauchender Salzsäure, so entsteht eine mehr oder weniger ausgesprochene Violettfärbung; ebenso, wenn man einen Tropfen Wein mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und das Gemisch gelinde erwärmt. Diese Reaktion, die mit Salzsäure, wenigstens bei Obstweinen (Birnenweinen), schon in der Kälte, wenn auch sehr langsam und unvollkommen eintritt, ist nach Verf. durch den Gerbstoff der Obst- und Traubenfrüchte bedingt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Wein und Bier empfiehlt Ch. Arragon[2]) ein vor Jahren von Grete ausgearbeitetes Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten mit Hilfe von Ammonmolybdatlösung und Gelatine in etwas modifizierter Form. Zur Darstellung der hierzu nötigen Gelatinelösung mazeriert man 200 g guter Handelsgelatine 24 Stunden mit 1,5 bis 2 l Wasser, dem etwa 10 ccm konzentrierter Salpetersäure beigegeben wurden. Dann gießt man das Wasser ab und wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Die so vorbereitete Gelatine löst man in 2 l kochenden Wassers, läßt erkalten, fügt 50 ccm Ammoniak (ca. 10 %) und 50 ccm Magnesiamixtur hinzu, schüttelt gut durch und läßt dann etwa 8 Tage ruhig stehen. Die in der Gelatine etwa noch vorhanden gewesenen Phosphate sind dann gefällt. Man dekantiert nun sorgfältig, neutralisiert mit Salpetersäure und verwahrt die Lösung in gut verschlossener Flasche. — Die Molybdänsäurelösung stellt man dar aus 150 g Ammonmolybdat, 300 g Ammonnitrat, 1600 ccm Wasser und 400 ccm Gelatinelösung. Man erwärmt im Wasserbad bis zur Lösung, läßt erkalten und gibt 10 ccm Ammoniaklösung (ca. 10 %) hinzu. — Weiterhin braucht man eine Ammoniumnitrat- und -Sulfatlösung aus 400 g Nitrat und 100 g Sulfat im Liter und eine Ammonium-Natriumphosphatlösung, die 2 g P_2O_5 im Liter entspricht. Zunächst muß nun die Molybdänsäurelösung eingestellt werden, indem man 25 ccm der Ammonnitrat- und Sulfatlösung, 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3), 40—50 ccm Wasser und genau 25 ccm (= 0,05 g P_2O_5) der Ammoniumnatriumphosphatlösung in einem Becherglase mischt und zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 15 ccm Gelatinelösung zu und titriert nun die Molybdänsäurelösung, indem man sie durch eine Bürette in die heiße Flüssigkeit einlaufen läßt.

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm 1903, 457. 2) Ebenda 277; d. Pharm. Ztg. 1903, 541.

Zunächst bildet sich dabei an der Oberfläche der Flüssigkeit eine voluminöse Ausscheidung von phosphormolybdänsaurem Ammoniak und Gelatine. Gegen Ende der Titration tritt diese Ausscheidung nicht mehr so deutlich auf. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so nimmt man vom Feuer, wartet einige Augenblicke, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat, und läßt nun tropfenweise die Molybdänsäurelösung zufließen. Dabei verursacht noch die Anwesenheit von $^1/_{10}$ mg Phosphorsäure in der Mitte der Flüssigkeit eine deutliche Trübung. Ist dieselbe nicht mehr bemerkbar, so ist die Titration beendet. Man berechnet dann den Titer der Molybdänsäurelösung, indem man 50 (= mg P_2O_5 der 25 ccm der Phosphatlösung) durch die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Molybdänsäurelösung dividiert. 1 ccm dieser Lösung darf nicht mehr als 2 mg P_2O_5 entsprechen. Zur Ausführung der Phosphorsäurebestimmung im Wein löst man unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln die Asche von 50 ccm Wein in 15 ccm Salpetersäure (1,3), gibt die Lösung in ein Becherglas, wäscht mit 40—50 ccm Wasser nach, fügt 25 ccm der vorher beschriebenen Ammonnitrat- und Sulfatlösung zu, darauf 15 ccm der Phosphatlösung, erhitzt bis zum Kochen, fügt Gelatinelösung zu und titriert dann mit der Molybdänsäurelösung wie angegeben. Zieht man von den dabei verbrauchten Kubikzentimetern Molybdänsäurelösung die zur Titration von 25 ccm Phosphatlösung (= 50 mg P_2O_5) verbrauchten Kubikzentimeter ab, so ergibt sich die zur Bestimmung der Phosphorsäure in 50 ccm Wein verbrauchte Menge der Molybdänsäurelösung.

Zur Bestimmung des Glyzerins im Weine gab Trillat[1]) eine neue Methode an, die auf der Eigenschaft des reinen Essigesters, Glyzerin in einer Menge von 9 % zu lösen, beruht. 50 ccm Wein werden in einer Silberschale auf dem Wasserbade bei etwa 70° C. auf ungefähr ein Drittel eingedampft, dann 5 g pulverisierte Tierkohle zugesetzt, gut gemischt und bis zur Trockne eingedampft. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand im Mörser mit 5 g ungelöschtem Kalke verrieben, das Pulver in eine Flasche gebracht und einige Minuten mit 30 ccm getrocknetem und von Alkohol befreitem Essigester kräftig ausgeschüttelt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und der Rückstand nochmals mit Essigester ausgeschüttelt. Dann wird der Essigester in einer Schale bei 60° C. bis zu konstantem Gewichte abgedampft und das Glyzerin gewogen.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fluor im Wein; von H. Beckurts und W. Lehrmann[2]). Verff. empfehlen zur quantitativen Bestimmung des Fluors im Wein eine Modifikation der von Sestini angegebenen Methode, die auf der Bildung von Fluorsilicium beruht, das in kieselfluorwasserstoffsaures Kalium übergeführt wird und als solches zur Wägung gelangt. Der zu prüfende Wein wird mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht, erhitzt und mit heißer Chlorcalciumlösung gefällt. Der aus event. Fluorcalcium und Calciumkarbonat bestehende Niederschlag wird scharf getrocknet

1) Chem.-Ztg. 1902, 1198. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 369, Abbild.

und alsdann mit ausgeglühtem, fein zerriebenem Sand gemischt und diese Mischung in eine U-Röhre gefüllt, welche in dem Stopfen des einen Schenkels einen Tropftrichter, in dem des anderen ein Thermometer trägt. Durch das U-Rohr wird ferner reine mit Schwefelsäure getrocknete Luft gedrückt. Man läßt aus dem Trichter konzentrierte Schwefelsäure auf das Gemisch tropfen und erhitzt allmählich auf 160°. Das hierbei entstehende Fluorsilicium wird durch den Luftstrom in eine zweite U-Röhre geführt, in welchem es zunächst durch Quecksilber und dann in eine Lösung von Fluorkalium (1 + 2) geleitet wird; nach Zusatz von Alkohol und mehrstündigem Stehen scheidet sich das gebildete Kieselfluorkalium ab. Letzteres wird gesammelt, mit Alkohol gewaschen und gewogen. Das Verfahren läßt sich noch vereinfachen, wenn man an Stelle der konzentrierten Lösung von Fluorkalium destilliertes Wasser verwendet. Es zersetzt sich dann das Fluorsilicium mit Wasser in Kieselfluorwasserstoff und Kieselsäure. Die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure wird alsdann filtriert und mit einer konzentrierten Chlorkaliumlösung zusammengebracht. Auf Zusatz einer reichlichen Menge 96 %igen Alkohols kann man nach einigen Stunden das Kieselfluorkalium abfiltrieren und zur Wägung bringen. Sind erhebliche Mengen von Fluor im Wein enthalten, so kann auch die abgeschiedene Kieselsäure zur Wägung gebracht werden.

Schnelle Methode zum Nachweise von Fluor im Weine. Fr. Tusini[1]) fand, daß Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure den Farbstoff des Fernambukholzes gelb färben. Zur Darstellung des Reagens läßt Verf. 200 g Holz 10 Tage in 300 g Wasser liegen und färbt mit der Flüssigkeit Filtrierpapierstreifen, die nach sorgfältigem Trocknen im Dunkeln in verschlossenem Gefäße aufzubewahren sind. Da auch andere flüchtige Säuren, z. B. Essigsäure, Gelbfärbung hervorrufen, empfiehlt er, die Fluorwasserstoffsäure zunächst in den unlöslichen Zustand überzuführen. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm Wein mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit einer Chlorcalciumlösung vollständig gefällt, fast zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann vollständig mit sehr wenig Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und in diesem nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen bis fast zum Sieden gebracht. Die Dämpfe werden mit den gefärbten Papierstreifen auf Fluorwasserstoffsäure geprüft. Man kann so noch mit Sicherheit eine Menge Fluorwasserstoffsäure entsprechend 0,01 % Fluornatrium im Weine nachweisen.

Untersuchungen über die Bildung von Schwefelwasserstoff in der alkoholischen Gärung; von M. Emm. Pozzi-Escot[2]). Versetzt man einen in alkoholischer Gärung befindlichen Most mit Schwefel oder Sulfat, so entwickelt sich im Verlaufe der Gärung

1) Staz. sperim. agrar. ital. 1902, 654.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 692.

Schwefelwasserstoff infolge der Wirkung des Philothions. Diese Schwefelwasserstoffbildung tritt, wie Verf. gefunden hat, jedoch erst dann ein, wenn die Gärung ihren Höhepunkt erreicht hat, wenn also die Hefe in ihrem weiteren Wachstum gehemmt ist. Während ihrer Hauptwachstumsperiode hält dagegen die Hefe die reduzierend wirkendan Enzyme bei sich zurück.

Über Schwefelwasserstoffbildung in Obst- und Traubenweinen; von A. Osterwalder[1]). Verf. beobachtete, daß bei der Gärung von Most ohne Gegenwart von Schwefel Schwefelwasserstoff entstand, der den Wein böcksernd machte. Verf. stellte Gärversuche mit Birnenmost und eingedicktem Traubenmost an, teils mit Zusatz von rein gezüchteter Hefe zu den nicht sterilisierten Mosten, teils zu den sterilisierten Mosten. Aus den Versuchen ging hervor, daß eine aus Obstwein gezüchtete Hefe »Eynach« sehr starke Schwefelwasserstoffbildung bewirkte, während die Traubenweinhefe »Steinberg« keine Spur Schwefelwasserstoff bildete. Die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs ist jedoch nicht nur von der Hefe abhängig, sondern auch von der Zusammensetzung des Nährsubstrates, wobei die Gegenwart von Schwefel in dem Moste die Hauptursache des Auftretens des Böckserns bildet. Die Annahme Wortmanns, es löse sich zunächst der Schwefel im entstandenen Alkohol und der gelöste Schwefel dringe alsdann in das Innere der Zelle ein, hält Verf. für nicht erwiesen. Die Tatsache, daß auch durch Bakterien in Bouillonkultur aus Schwefel Schwefelwasserstoff gebildet wird, ohne daß dabei Alkohol gebildet wird, ist nach Verf. ein Beweis für die Möglichkeit, daß durch naszierenden Wasserstoff auch außerhalb der Hefezellen aus Schwefel Schwefelwasserstoff erzeugt wird.

Über das Böcksern des Weines. Zur Behebung desselben empfiehlt R. Dolénc[2]) folgendes sehr einfache Mittel, welches schon seit sehr langer Zeit in Italien, Istrien, Dalmatien u. s. w. angewendet wird. Der böckserndé, d. h. der nach Schwefelwasserstoff riechende Wein wird beim Abziehen statt durch einen gewöhnlichen hölzernen, durch einen kupfernen, innen nicht verzinkten (verzinnten?) Trichter abgezogen. Derselbe wird während des Abziehens durch mehrmaliges Abwischen mittels eines reinen Leinwandlappens von dem an seinen Wandungen sich bildenden Schwefelkupfer befreit. Nach etwa 30 Tagen muß man diese Operation event. wiederholen.

Schnelle Bestimmung der freien Schwefligen Säure im Wein; von E. Chuard[3]). In der Schweiz ist ein Gehalt von 20 mg freier Schweflige Säure im Liter Wein gestattet. Zur einfachen Prüfung des Weines daraufhin, ob derselbe mehr oder weniger als 20 mg freie Schweflige Säure enthält, konstruierte Verf. eine Hahnpipette mit drei Marken, die die Bezeichnung 15 mg, 20 mg, 25 mg tragen. Die dadurch abgegrenzten Mengen Wein sind so bemessen, daß sie, mit 3 ccm $^1/_{50}$ N. Jodlösung versetzt, diese Menge Jod gerade absorbieren, wenn ihr Gehalt an Schwefliger Säure 15, 20 bezw. 25 mg im Liter beträgt. Man füllt die Pipette bis zu dem

1) Weinbau u. Weinhandel 1903, 169 u. 191. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 1159. 3) Annal. chim. analyt. 1903, 257; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 358.

mit 20 mg bezeichneten Teilstrich mit Wein, läßt diesen in ein Kölbchen fließen, gibt einige Tropfen Stärkelösung, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und genau 3 ccm $^1/_{50}$ N. Jodlösung hinzu. Bleibt die blaue Farbe der Flüssigkeit bestehen, so enthält der Wein weniger als 20 mg freie Schweflige Säure im Liter.

Die Schweflige Säure im Wein; von L. Grünhut[1]).

Über das Gipsen der Weine. E. Alberti[2]) zeigte, daß die von Sibille über diesen Gegenstand gemachten Veröffentlichungen, nach denen z. B. beim Gipsen des Mostes keine freie Schwefelsäure auftreten soll, auf falschen Voraussetzungen und Schlüssen beruhen.

Über die Nichtexistenz von Kaliumbisulfat in gegipsten Weinen; von G. Magnanini[3]). Die Ansichten der Chemiker über die Natur der in gegipsten Weinen vorkommenden Salze sind bis jetzt noch nicht völlig geklärt, man nimmt entweder die Bildung von Kaliumbisulfat oder von Kaliumsulfat an: I. $C_4H_5O_6K + CaSO_4 = CaC_4H_4O_6 + KHSO_4$ oder II. $C_4H_5O_6K + CaSO_4 = CaC_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + K_2SO_4$. Die meisten Handbücher geben an, daß gegipste Weine Kaliumbisulfat enthalten. Verf. hat diese Frage mittels neuerer physikalisch-chemischer Methoden zu lösen versucht und zwar mit Hilfe der Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers in 10 %iger Lösung in verschiedenen Weinsorten im Vergleich mit derjenigen einer 10-%igen wässerigen Lösung unter Zusatz kleiner Mengen von Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat. Der Verf. kommt durch seine Untersuchungen zu dem Schlusse, daß es irrig ist, die Existenz vom Kaliumbisulfat in gegipsten Weinen anzunehmen.

Der Nachweis geringster Spuren *Salpetersäure im Weine,* wie er in der amtlichen Anweisung vorgesehen ist, hat nach Karl Windisch[4]) nur wenig Wert. Aus der Gegenwart von Spuren Salpetersäure kann ein sicherer Schluß auf einen absichtlichen Wasserzusatz nicht gezogen werden, da solche auch unabsichtlich, z. B. durch Regen bei der Lese, Spülen der Fässer etc. in den Wein gelangen können.

Über das Vorhandensein von Nitraten in Traubenweinen; von W. Seifert und H. Kaserer[5]). Verf. hatte bereits früher gefunden, daß reine Traubenweine Nitrate enthielten. Er prüfte nunmehr Weine aus unreifen und gereiften Trauben, deren Moste teils spontan vergoren, teils sterilisiert und mit Reinhefe vergoren waren. Alle Weine aus unreifen Trauben enthielten viel, die aus reifen Trauben teils viel, teils wenig Salpetersäure. Der Salpetersäuregehalt der Weine scheint von der Traubensorte, dem Reifegrad, der Bodenbeschaffenheit, der Düngung und den Witterungsverhältnissen, insbesondere dem Feuchtigkeitsgrade abhängig zu sein. Bei der direkten Prüfung des Weines mit Diphenylamin und Schwefelsäure tritt oft bei Anwesenheit von reichlich Salpetersäure keine Reaktion ein, da sie durch andere Weinbestandteile verhindert oder verdeckt wird. In solchen Fällen muß man den Wein mit Tierkohle erwärmen und das Filtrat prüfen.

Über den Nachweis von salpetersauren Salzen im Trauben-

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 927. 2) Staz. sperim. agrar. ital. 1902, 581. 3) Vortrag geh. auf dem V. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 485. 4) Chem.-Ztg. 1902, 865. 5) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903, 555.

most; von Herm. Kaserer[1]). Die Prüfung der Weine auf Nitrate mit Diphenylamin und Schwefelsäure ist nur bei Abwesenheit von Zucker möglich. Zum Nachweis von Nitraten in Most und zuckerhaltigen Weinen muß man diese sterilisieren, mit Weinhefe vergären und die vergorene Flüssigkeit prüfen. Nach folgendem Verfahren kommt man schneller zum Ziel: 10 ccm Most werden in einem großen Probierröhrchen oder Zylinder mit 4 g gelöschtem Kalk in Pulverform 2 Minuten kräftig geschüttelt. Man gießt 50 ccm absoluten Alkohol hinzu und schüttelt abermals wiederholt kräftig durch. Die breiige Flüssigkeit wird filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit etwas Tierkohle in einer Schale auf dem Wasserbade eben zur Trockne verdampft. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit 3—4 ccm Wasser auf, filtriert und prüft das Filtrat mit Diphenylamin und Schwefelsäure auf Salpetersäure. Kalk, Alkohol und Tierkohle müssen frei von Nitraten sein, alle Geräte sind mit destilliertem Wasser auszuspülen. Da bei schlecht gereinigtem Leuchtgas in den Rauchgasen sich Salpetrige Säure befinden kann, ist es zweckmäßig, das mit Tierkohle eingedampfte Filtrat nicht länger als nötig auf dem Wasserbade zu belassen. Ist Nitrit vorhanden, so entsteht beim Auftropfen der Flüssigkeit auf die Diphenylaminschwefelsäure sofort eine violette Färbung; Salpetersäure verursacht eine langsam auftretende blaue Färbung. Bei sehr auffallenden Reaktionen ist es gut, die Flüssigkeit mit Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure auf Nitrite zu prüfen. Bei richtiger Arbeitsweise erhält man völlig zucker- und nitritfreie Filtrate. Bei Untersuchung anderer Flüssigkeiten als Traubenmost muß die Kalkmenge entsprechend geändert werden.

Über den Kupfergehalt von Most und Wein. Selbst Most von ungespritzten Trauben kann nach Untersuchungen von Theodor Omeis[2]) normalerweise Kupfer enthalten. Durch das Spritzen der Reben mit Kupferbrühen gelangen, wenn richtig und zur vorgeschriebenen Zeit — also nicht zu spät — gespritzt wird, nur ganz geringe Mengen Kupfer in den süßen Most. Im vergorenen Wein findet sich aber auch dann entweder gar kein Kupfer mehr vor oder höchstens ganz minimale Spuren, denn alles oder doch nahezu alles Kupfer wird mit der Hefe ausgeschieden. Eine Gefahr, daß Weine von — in richtiger Weise — gespritzten Reben infolge von Kupferaufnahme gesundheitsschädlich werden können, ist nicht vorhanden.

Einige Untersuchungen über aufgekochte Weine von Montefeltro; von Lic. Sabattini[3]). Das Aufkochen des Mostes bewirkt nach Untersuchungen des Verf.s eine Erhöhung des Alkoholgehalts und auch mitunter der Acidität, ohne daß eine allgemeine Folgerung über die Bedeutung des Aufkochens gezogen werden kann. Bei schlechten Weinjahrgängen werden sich jedoch gewisse Vorteile nur schwierig auf andere Weise als durch das Aufkochen erreichen lassen.

Acetaldehyd beim Altern und bei den Veränderungen des

---

1) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903, 197; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 359. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 116. 3) Staz. sperim. agrar. ital. 1903, 717.

Weines; von A. Trillat[1]). Durch Berührung mit der Luft oxydiert sich der Alkohol im Weine leicht; dabei entstehen zunächst Aldehyd, sodann während des Lagerns Acetale. Das Altern der Weine entspricht einer normalen Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und der Entstehung von Acetalen und Estern. Bei einigen Krankheiten des Weines tritt Vermehrung des Aldehyds ein, der keine Acetale bildet, sondern mit dem Weinfarbstoff zu unlöslichen Verbindungen zusammentritt, oder unter dem Einfluß der Mineralsalze des Weines verharzt.

Auf einen Fehler bei der Prüfung von Wein auf Farbstoffzusatz machte Surre[2]) aufmerksam. Die Weine, die zur Verhütung oder Heilung des Brechens mit Schwefligsäureanhydrid oder Alkalibisulfiten behandelt worden sind, geben mit Ammoniak bisweilen eine sehr intensive Blaufärbung, die zu der Vermutung eines zugesetzten fremden Farbstoffes führen könnte. Man muß dann den Wein durch Destillation auf schweflige Säure prüfen; beim Vorhandensein derselben ist die Färbung häufig auf sie zurückführen.

Die Weine von Cesignola, Provinz Foggia; von Pietro Bucci[3]).

Über die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Süßweinen; von A. Desmoulière[4]). Verf. empfiehlt folgendes Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks: 300—500 ccm Wein werden mit gebrannter Magnesia im Vakuum destilliert, wobei die Temperatur nicht über 35° gehen soll. Das Destillat, in das nur Ammoniak übergeht, wird in Schwefelsäure 1:10 aufgefangen und diese in der üblichen Weise mit Alkali destilliert, das Destillat in $^1/_5$ n Säure aufgefangen und diese mit empfindlichem Lackmuspapier als Indikator zurücktitriert.

Süßweine (Mistela) und Likörweine; von Cari-Mautrand[5]).

Über den Gehalt der Mistellweine und der anderen Weine an ätherlöslichen Säuren als Mittel zur Unterscheidung; von Ch. Blarez[6]). Verf. machte darauf aufmerksam, daß man zur Erkennung der Mistellweine die Bestimmung der in Äther löslichen Säuren benutzen kann. Es kommen in Betracht die Äpfelsäure, welche sich in sehr kleinen Mengen in den Trauben findet, und die Bernsteinsäure, welche sich bei der Gärung bildet. Im Most, der noch keine Gärung durchgemacht hat, findet sich nur Äpfelsäure. Sobald der Most aber gegoren hat, sind außer Äpfelsäure noch Bernsteinsäure und einige andere, teilweise in Äther lösliche Säuren vorhanden. 25 ccm Wein werden auf 10 ccm eingedampft und der Rückstand alsdann fünfmal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten der Ätherauszüge verbleibende Rückstand wird in Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Lauge titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator. Verf. fand, daß Mistell-

1) Compt. rend. 1903, 171. 2) Chem.-Ztg. 1902, 665. 3) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 549 u. 625. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, 203. 5) Monit. scientif. 1902, 587; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 352. 6) Compt. rend. 1903, 64; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 626.

weine nur etwa ein Drittel der Menge an ätherlöslichen Säuren enthielten als Weine.

Herbe Ungarweine werden nach Bernh. Fischers[1]) Ansicht weniger gefälscht als z. B. die süßen Ungarweine, weil erstere mehr von Kennern konsumiert werden, die in der Regel auch relativ höhere Preise anlegen, als für die süßen Weine bezahlt werden. 6 Weine hatten folgende Zusammensetzung:

Spez. Gew. bei 15°	0,9916	0,9906	0,9894	0,9867	0,9910	0,9920
Alkohol	11,64 g	11,79 g	12,26 g	12,27 g	12,14 g	10,39 g
Extrakt	2,38 „	2,302 „	2,17 „	2,20 „	2,46 „	2,11 „
Asche	0,28 „	0,248 „	0,245 „	0,248 „	0,229 „	0,22 „
Phosphorsäure .	0,024 „	0,029 „	0,023 „	0,025 „	0,041 „	0,026 „
Glyzerin	0,81 „	0,842 „	0,873 „	0,850 „	0,762 „	0,733 „
Schwefelsäure . .	0,063 „	0,056 „	0,059 „	0,055 „	—	—
Alkohol : Glyzerin	100 : 7	100 : 7,1	100 : 7,1	100 : 6,9	100 : 6,3	100 : 7,05

Beiträge zur Zusammensetzung der Ungarweine und ihrer Asche veröffentlichte Szilágyi[2]), die vor allen Dingen eine Anzahl höchst interessanter Tabellen über die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Ungarweinsorten aus den Jahren 1898—1902 enthalten. Ferner berichtete Verf., daß die Weinkultur Ungarns die Schädigung durch die Reblaus nicht nur überstanden habe, sodaß die alten Weinbaugebiete wiederhergestellt seien, sondern daß dazu noch die auf den immunen Sandgebieten des Flachlandes eingerichteten Weingärten hinzukämen. Da diese Weinkulturen alle in den nächsten Jahren ertragsfähig werden, so wird die Weinproduktion das frühere Maß bald übertreffen. Die sogenannten Landweine seien zwar den Gebirgsweinen im allgemeinen nicht gleichwertig, weil die kleineren Weinproduzenten mehr auf Massenproduktion sähen, doch ständen einzelne Sortenweine den Gebirgsweinen kaum nach. Bei den Analysen hat er die deutschen Vorschriften befolgt, bis auf die Bestimmung der Phosphorsäure, die er nach dem Lászlóschen Verfahren[3]) direkt im Weine bestimmt. Bei vergleichenden Bestimmungen mit dieser und der Freseniusschen Methode hat er vollständig übereinstimmende Werte erhalten, und kann sie ihrer größeren Einfachheit wegen nur empfehlen. Bezüglich des Gehaltes an Phosphorsäure hat er in Tokayer 63, in Szawerodner 47 mg P_2O_5 gefunden, während derselbe in geringen Landweinen bis auf 18 mg heruntergeht. In besseren Landweinen beträgt er aber doch auch bis zu 40 mg. Schließlich machte Verf. noch darauf aufmerksam, daß die festgesetzten Grenzwerte nur für Weine aus normal ausgereiften Trauben gelten können, während Weine aus Trauben, die infolge schlechter Witterung oder von Krankheit nicht haben richtig reifen können, ganz andere Werte zeigen. Dies ist z. B. mit den Landweinen des Jahrgangs 1902 der Fall, von denen er folgendes typische Beispiel anführte: Alkohol 6,500 Gew.-%, Extrakt 2,220 Gew.-%, Gesamtsäuren 1,350 Gew.-%, Asche 0,182 Gew.-%, Glyzerin 0,460 Gew.-% (100 Al-

1) Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1902, 41.
2) Chem.-Ztg. 1903, 681. 3) Dies. Bericht 1894, 782.

kohol: 7,07 Glyzerin), säurefreier Extraktrest 0,870 Gew.-%. Diese Weine kennzeichnen sich also durch hohen Extrakt- und Säuregehalt, sodaß nach Abzug der Säure ein säurefreier Extraktrest unter 1,0 g zurückbleibt.

Der griechische Resinatwein; von A. K. Dambergis [1]). Durch die Beifügung von 4—6 % Harz, mit oder ohne Gips, zum Traubenmost gewinnt man in Griechenland den soviel genannten und gebrauchten Resinatwein. Trotz der ziemlich erheblichen Harzmenge, die dem Most zugesetzt wird, enthält der Wein davon verhältnismäßig wenig, nicht mehr als 1/2 bis 1 1/2 Teile auf 10000; aber dieses Minimum ist genügend, um dem Weine den Geschmack und das eigentümliche Aroma zu geben. Unter Mitwirkung von T. Comninos hat Verf. das griechische Harz, das daraus gewonnene ätherische Öl und den Resinatwein einer Untersuchung unterzogen. Das griechische Harz, welches zur Herstellung der Resinatweine verwendet wird, stammt von der Seekiefer, Pinus Halepensis und enthält 78,57 % Kolophonium, 17,04 % Terpentinöl, 14,04 % Verlust bei 100° C. und 0,14 % Asche; Säurezahl direkt 149, Esterzahl 6, Verseifungszahl (heiß) 155. Das aus diesem Harz erzeugte Terpentinöl hatte folgende Beschaffenheit: Spezifisches Gewicht bei 15° C. 0,8672, Polarisation + 73,4 (Wild. 200 mm), Siedepunkt 155—157° C., Jodzahl 357. Zwei Sorten Resinatweines ohne Gips von A. Kampa hatten nachstehende Zusammensetzung:

	Weißwein	Rotwein
Spezifisches Gewicht des Weines	0,9935	0,9956
„ „ „ Destillats	0,9832	0,9831
100 ccm Wein enthalten:		
Alkohol Gew.-%	10,69	10,77
„ Vol.-%	13,24	13,34
Extrakt	2,40	2,77
Zucker	0,133	0,210
Glyzerin	1,143	0,981
Harz	0,005	0,004
Farb- und Gerbstoff	0,007	0,056
Asche	0,174	0,238
Schwefelsäure	0,011	0,012
Phosphorsäure	0,014	0,015
Gesamtsäure (Weinsäure)	0,535	0,538
Flüchtige Säure (Essigsäure)	0,036	0,031
Schweflige Säure	—	—
Salicylsäure	—	—
Polarisation im 200 mm-Rohr Wild.	+0,08	+0,08.

Die Zusammensetzung eines Kunstweins, der zu Verschnittzwecken im Kanton Basel Anwendung finden soll, wurde durch H. Kreis [2]) bekannt gegeben. Das »Rezept« zu diesem Fabrikat, welches ohne Verwendung von Trauben, Trockenbeeren oder Trestern, sondern nur mit Zuckerwasser ein weinähnliches Getränk liefern soll, ist für den Nahrungsmittelchemiker nicht uninteressant, denn der damit hergestellte Wein zeigte nach der nach der gewöhnlichen Methode ausgeführten Analyse eine Zusammensetzung, die von derjenigen eines kräftigen Naturweins nicht zu unterscheiden war. Die

1) Österr. Chem.-Ztg. 1903, 316. 2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 298; d. Pharm. Ztg. 1903, 542.

Vorschrift zu dem durch Vergärung fertig zu stellenden Kunstprodukt lautet: Wasser 100 l, Zucker 20 kg, Malz und Hefe je 500 g, Weinstein und Weinsäure je 250 g, Kochsalz 80 g, Kaliumsulfat 30 g, Alaun 10 g, Tannin 10 g. Wesentliche und charakteristische Unterschiede gegenüber Naturwein ergaben sich erst bei der Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs, von welchen beiden Bestandteilen abnorm wenig, und des Chlornatriums, welches in auffallend großer Menge vorhanden war. Bei den zum Verkauf bestimmten Verschnitten ließen aber auch diese Kennzeichen im Stich und auch die Kostprobe gab keinen untrüglichen Hinweis mehr.

Die Hauptgärung der Beerenweine; von H. Timm[1]).

Einfluß der Gärung auf die Zusammensetzung von Äpfelwein und Essig; von C. A. Browne jr.[2]).

Über die Untersuchung zweier Klärmittel für Wein und Branntwein berichtete Windisch[3]). Das erste, *Heins Schnellklärung,* bestand aus zwei getrennten Flüssigkeiten und Gelatine in Blattform. Die Lösung No. 1 bestand aus einer wässerigen Lösung von 6,419 g wasserfreiem, mit etwas Chlorzink verunreinigtem Zinksulfat in 100 ccm, die Lösung No. 2 aus einer Lösung von 10,522 kristallisiertem Ferrocyankalium in 100 ccm. Bei dem Zusammentreffen der beiden Lösungen entsteht ein starker, voluminöser Niederschlag von Ferrocyanzink, der klärend wirkt. Im Filtrate ist noch überschüssiges Ferrocyankalium und sehr viel Schwefelsäure, kein Zink vorhanden. Durch die Säure des Weines wird aber ein nicht unbeträchtlicher Teil des Zinkes in Lösung gebracht, sodaß in einem Falle in 1 l geklärten Weines 36,3 mg Zinkoxyd gefunden wurden. Das zweite Klärmittel, *Münters Schnellklärmittel „Blitz“,* bestand ebenfalls aus zwei Flüssigkeiten, von denen das Präparat A aus einer wässerigen Lösung von 4 g wasserfreiem Zinksulfat, 1,26 g Hausenblase, 0,1 g Salicylsäure und 0,56 g einer organischen Säure in 100 ccm und einem starken Bodensatze von Hausenblase, das Präparat B aus einer wässerigen Lösung von 3,2 g Ferrocyankalium und 6 g Kaliumkarbonat in 100 ccm bestand. Hier wird der Überschuß an Zink durch Kaliumkarbonat gefällt. Wein löst aus dem Niederschlage beträchtliche Mengen Zink. Das Destillat der von dem Niederschlage getrennten Weine ist bei beiden Mitteln blausäurefrei. Dadurch, daß die geklärten Weine zinkhaltig werden, sind die beiden Mittel vom gesundheitlichen Standpunkte nicht unbedenklich. Das Müntersche Mittel ist wegen seines Salicylsäuregehaltes ohne weiteres zu beanstanden.

Weinverbesserungsmittel; von Bruno Haas[4]). Ein unter dem Namen *Lactocolle* im Handel befindliches, von einer französischen Firma aus Milch erzeugtes Weinklärmittel enthält als wirksame Substanz 76,89 % Kaseïn. Die damit angestellten Klärversuche hatten bei Rotwein ein gutes, bei Weißwein ein weniger günstiges Ergebnis. Die zur Klärung geeignete Menge des Mittels beträgt in der Regel 6—10 g pro 1 hl. — Zwei Proben eines Weinkonser-

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 491. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 16; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 347. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 452. 4) Ber. d. k. k. Versuchsstat. Wien 1903, 38; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 760.

vierungsmittels *Naflol* enthielten als Hauptbestandteil 66,79 bezw. 50,1 % Kaliumbisulfit neben Kaliumsulfat; die Verwendung des Mittels ist unzulässig. — Ein aus Frankreich stammendes schwarzes *Entfärbungspulver für Weine* aus blauen Trauben enthielt nur Spuren von Phosphorsäure, Chlor und Eisen und keine Nitrate; 100 g dieser Kohle neutralisieren 0,56 g Weinsäure, ihr Entsäuerungsvermögen ist demnach unbedeutend. Für 1 hl hochfarbigen Weißweins genügen 100 g, für 1 hl hochroten Schillerweins 250 g zur völligen Entfärbung. Eine weitere Entfärbungskohle in Teigform enthielt 18,8 % Kohle und 81,2 % Wasser; 100 g teigförmige Kohle neutralisieren 0,961, 100 g trockne Kohle 5,12 g Weinsäure. Der säurelösliche Teil, der 0,07 % der feuchten und 0,36 % der trocknen Kohle betrug, bestand aus Sulfaten, Phosphaten, Nitraten, Spuren von Chloriden und Eisen. Die Kohle, obwohl kräftig entfärbend, darf wegen ungenügender Reinheit nur in beschränktem Maße angewendet werden. — Eine Anstrichmasse für Weinfässer, *Ripolin*, erwies sich als stark zinkhaltig; der Wein erhielt in Berührung damit einen abscheulichen Geschmack und wurde entsäuert. Vor der Anwendung dieses Lackes wird gewarnt.

Spirituosen.

Die Ermittelung des Alkoholgehaltes in Branntweinen, Likören und Fruchtsäften; von Fr. Zetzsche[1]). Verf. unterzog die zur Zeit üblichen Verfahren zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Branntweinen u. s. w. einer Prüfung und empfiehlt folgende zwei Methoden, welche auch bei einem größeren Gehalte an Estern und aromatischen Essenzen den Alkoholgehalt richtig ermitteln lassen. I. Petroleumäthermethode: 100 ccm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit werden entweder direkt in einer 300 ccm fassenden Bürette auf 200 ccm verdünnt, oder zunächst unter Wasserzusatz auf 200 ccm destilliert und das Destillat unter Nachspülen mit etwas Wasser in die Bürette übergeführt und mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach der vollständigen Trennung der beiden Schichten wird die wäßrige Schicht nach Feststellung ihres Volumens in ein trocknes Gefäß abgelassen und die in der Bürette zurückgebliebene Petroleumätherschicht mit 50 ccm Wasser geschüttelt. Nach abermaliger Trennung der Schichten wird das Volumen der wäßrigen Schicht festgestellt und diese zu der ersten hinzugefügt und gemischt. Die Petrolätherschicht wird aus der Bürette entfernt. Darauf werden von der insgesamt erhaltenen wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit drei Viertel in die Bürette gefüllt und unter Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung mit 25 ccm Petroläther ausgeschüttelt, nach der Schichtentrennung das Volumen der wäßrigen Schicht abgelesen und zwei Drittel derselben in den vorher gereinigten Destillierapparat gefüllt und unter Wasserzusatz 100 ccm abdestilliert. Da auch hier die Hälfte der gesamten

1) Pharm. Centralh. 1903, 163 u. 183.

wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit entsprechend 50 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit zur Destillation genommen wird, muß bei der Berechnung der gefundene Alkoholgehalt verdoppelt werden. II. Tetrachlorkohlenstoffmethode: 100 ccm der alkoholischen Flüssigkeit werden entweder direkt in der Bürette auf 150 ccm verdünnt, oder besser werden 50 ccm derselben zunächst unter Wasserzusatz auf 100 ccm abdestilliert. Das Destillat wird unter Nachspülen mit Wasser in die Bürette übergeführt, auf 150 ccm aufgefüllt und das erste Mal mit 50 ccm und dann noch drei- bis viermal mit je 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstoffausschüttelungen werden nach jedesmaliger Schichtentrennung aus der Bürette abgelassen und in einem Scheidetrichter vereinigt, in dem sie dann dreimal mit je 30—50 ccm Wasser gewaschen werden. Die drei Waschwässer werden mit der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit in der Bürette vereinigt, Kochsalz bis zur Sättigung zugefügt und nochmals mit 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Nach vollständiger Klärung der Schichten durch Stehenlassen über Nacht wird der Tetrachlorkohlenstoff abgelassen, und von der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit genau die Hälfte in den Destillierkolben gebracht und 100 ccm abdestilliert. Die Berechnung ist auch hier die gleiche.

Ein dem zuerst genannten ähnliches, zu gleichem Zwecke von Thorpe und Holmes[1]) empfohlenes Verfahren gestaltet sich folgendermaßen: 25 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden mit Wasser auf 100—150 ccm aufgefüllt. Die Mischung sättigt man mit Kochsalz, schüttelt 5 Minuten lang mit 50—80 ccm leicht siedendem Petroleumäther, läßt eine halbe Stunde stehen, zieht die untere Flüssigkeit ab und schüttelt sie, wenn nötig, nochmals mit Petroleumäther aus. Dann gibt man sie in einen Destillierkolben. Unterdessen werden die Petroleumätherschichten nach und nach mit 25 ccm gesättigter Salzlösung ausgeschüttelt, die Waschflüssigkeiten zu der anderen Salzlösung gegeben, nötigenfalls neutralisiert, abdestilliert und das Destillat auf 100 ccm aufgefüllt. Dann prüft man das spez. Gewicht der so erhaltenen Flüssigkeit und berechnet danach den Alkoholgehalt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß infolge der vierfachen Verdünnung des ursprünglich vorhanden gewesenen Alkohols die Fehler der Alkoholtabellen sich vervierfachen. Nimmt man dieselben durchschnittlich zu 0,2 % an, so hat man eine Korrektur von ± 0,8 % anzubringen.

Äther enthaltender Branntwein; von Bernh. Fischer[2]). In sogenanntem Grunewald-Likör konnte Verf. die Anwesenheit von etwa 3 Volumprozenten Äthyläther feststellen nach folgender Methode: Von einer gemessenen Menge des Likörs wurden bei aufgesetztem Dephlegmierrohr unter langsamer Temperatursteigerung abdestilliert und die bis 70° übergehenden Anteile in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen. Das auf Geruch, Geschmack,

1) Pharm. Journ. 1903, No. 1711; d. Pharm. Ztg. 1903, 371.
2) Ber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1901/2, 59.

Flüchtigkeit, Brennbarkeit u. s. w. geprüfte Destillat wurde in einem Meßzylinder mit dem gleichen Raumteile 33 %iger Kaliumacetatlösung geschüttelt, wobei sich eine Schicht abschied, die etwa aus gleichen Raumteilen Alkohol und Äther bestand. Bei Anwendung von 100 ccm Branntwein ist die Anzahl ccm ätherischer Schicht durch 2 zu dividieren, um den ungefähren Volumprozentgehalt an Äther zu finden.

Zur Prüfung des Branntweins auf Fuselölgehalt; von Komarowsky[1]). Verf. stellte Versuche mit den Verfahren von Savalle und Saglier an, die den Fuselölgehalt von Branntweinen aus der beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Braunfärbung bestimmen wollten. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit empfahl Saglier bereits den Zusatz von etwas Furfurollösung. Nach ihm sollten 10 ccm des zu prüfenden Weingeists mit 5—20 Tropfen Furfurollösung (1:1000 Alkohol) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure rasch geschüttelt und über einer Gasflamme rasch zum Sieden erhitzt werden. Nach den Versuchen des Verf.s wird aber bei derselben Branntweinprobe in jedem Versuche eine andere Farbe erhalten, weil die Versuchsbedingungen nicht gleichmäßig eingehalten werden können. Diesem Übelstande konnte aber leicht abgeholfen werden durch eine Abänderung der Versuchsanstellung. Nach Verf. erhält man gute Resultate, wenn man das Erhitzen über der Flamme ganz fortläßt und nur die Wärme, die bei der Mischung der Flüssigkeiten entsteht, benutzt. Es werden 10 ccm Branntwein mit 1 ccm Furfurollösung und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch tüchtiges Umschütteln gemischt und stehen gelassen. Zur Reaktion benutzt Verf. 100 ccm-Kölbchen, aus denen er dann nach dem Erkalten viereckige Stöpselfläschchen zur Farbenvergleichung füllt. Es entsteht je nach dem Fuselölgehalte eine mehr oder weniger intensive Rosafarbe. Um eine Störung durch etwa vorhandenen Acetaldehyd zu umgehen, verdünnt man den Branntwein vorher auf 50° Tralles. Nach Verf.s Versuchen kann man mit dem gleichen Erfolge auch aromatische Aldehyde, wie o-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Benzaldehyd selbst, verwenden. Am empfehlenswertesten ist Salicylaldehyd, wobei man zu 10 ccm Branntwein 25—30 Tropfen alkoholische Salicylaldehydlösung (1:100) und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt.

Quantitative Bestimmung des Fuselöls (Isoamylalkohols) in rektifizierten Spriten mittels Salicylaldehyd; von A. Komarowsky[2]). Zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls vergleicht man die in einem rektifizierten Sprit mittels Salicylaldehyd und Schwefelsäure hervorgerufene Färbung mit der in einem Weingeist mit bestimmtem Gehalt an Isoamylalkohol unter gleichen Bedingungen erzeugten, zu welchem Zwecke man typische acetaldehyd- und fuselölfreie weingeistige Lösungen bereitet, die 0,001, 0,003, 0,005, 0,007 etc. % Isoamylalkohol enthalten. Mit diesen werden Sprite verglichen,

1) Chem.-Ztg. 1903, 807. 2) Ebenda 1086.

welche keinen Metaldehyd enthalten. Da letzterer die Reaktion verstärkt, muß Sprit, welcher diesen enthält, mit typischen Lösungen verglichen werden, welche die gleichen Mengen Acetaldehyd enthalten. Zu diesem Zwecke stellt man auf Grundlage der obigen typischen Lösungen eine Reihe acetaldehydhaltiger Typen her, so eine Reihe mit 0,001 % Isoamylalkohol und 0,0005, 0,001, 0,0015, 0,002, 0,0025 und 0,003 % Acetaldehyd, dann eine zweite Reihe mit 0,003 % Isoamylalkohol und denselben Mengen Acetaldehyd u. s. w. Die quantitative Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Enthält der zu prüfende Sprit keinen Acetaldehyd, so fügt man zu 10 ccm desselben und zu 10 ccm acetaldehydfreien typischen Lösungen je 25—30 Tropfen Salicylaldehydlösung und je 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Alle Proben müssen alsdann möglichst gleichmäßig umgeschüttelt werden, was man dadurch erreicht, daß man die Schwefelsäure so vorsichtig zusetzt, daß dieselbe zu Boden sinkt, ohne sich mit dem Weingeist zu mischen. Sind alle Proben so hergerichtet, so werden sie gleichzeitig geschüttelt und nach dem Erkalten verglichen. Enthält der zu prüfende Sprit Aldehyd, so ist zunächst der Gehalt an letzterem festzustellen. Alsdann sind die Proben mit den entsprechenden typischen Lösungen anzustellen.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde in vergorenen Getränken und Spirituosen; von L. Mathieu[1]). Auf eine zur Bestimmung der schwefligen Säure in Weinen und dergl. von ihm empfohlene Methode[2]) gründete Verf. folgendes Verfahren zur Ermittelung des Aldehydgehaltes in alkoholischen Getränken etc.: I. Bei der Untersuchung von Weinen mißt man genau 100 ccm Wein ab, bringt dieselben in ein Stöpselglas von etwa 120 ccm Inhalt, fügt 1,0 g gepulverter Weinsäure und 30 mg schwefliger Säure in Form einer eingestellten Lösung von Natriumbisulfit hinzu, schüttelt um und läßt das Glas verschlossen 4 Stunden lang unter Abschluß des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur stehen. a) Bei Weißwein versetzt man die Mischung, nachdem man sie in ein geeignetes Gefäß gebracht hat, mit einigen Tropfen Stärkelösung, setzt Jodlösung bis zur Blaufärbung und zur Entfernung des Jodüberschusses Natriumarsenitlösung (10 ccm werden immer genügen) hinzu und bestimmt dann die gebundene schweflige Säure nach dem Verfahren von Haas. b) Bei Rotwein bringt man einige Tropfen Stärkelösung auf eine Porzellanplatte, versetzt dann die Mischung mit so viel Jodlösung, bis ein Tropfen die Stärkelösung blau färbt. Man bringt zweckmäßig vor jeder Probe die Jodlösung in Mengen von je 5 ccm zu der Mischung und fügt dann ebensoviel Natriumarsenitlösung hinzu. Im übrigen geschieht die Aldehydbestimmung wie oben angegeben. Weine enthalten selten mehr als 100 mg Aldehyde in 1 l, da sie bei einem höheren Gehalte einen ganz ausgesprochenen Geschmack danach besitzen und schlecht trinkbar sind. Sollten indessen größere Mengen vorkommen, so

---

1) Apoth.-Ztg. 1903, 522. 2) Dies. Bericht 1902, 627.

müßte die Menge der zuzusetzenden schwefligen Säure vermehrt werden; bei aldehydärmeren Weinen würden 200 ccm Wein anzuwenden sein. II. In Spirituosen ist der Gehalt an Aldehyden sehr verschieden. Zur Bestimmung desselben bringt man in ein Stöpselglas von 120 ccm Inhalt 100 ccm des zu untersuchenden Branntweins, setzt 2,0 g gepulverter Weinsäure und etwa 400 mg schwefliger Säure in Form einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung von bekanntem Gehalte hinzu, füllt das Glas vollständig mit frisch gekochtem Wasser, schüttelt um und stellt es 4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur vor Licht geschützt beiseite. Man verfährt dann weiter wie oben bei Weißwein angegeben. Durch Multiplikation der gefundenen Menge Baryumsulfat mit dem Faktor 1,884 erhält man die Gewichtsmenge der vorhandenen Aldehyde — als Acetaldehyd berechnet. Die Differenz der gefundenen Menge gegenüber der tatsächlich vorhandenen soll nach Angaben des Verf.s nicht mehr als 4 mg pro Liter betragen.

Bestimmung der ätherischen Öle im Absinth; von Sanglé-Ferrière und Cuniasse[1]). Das Verfahren beruht auf dem Jodabsorptionsvermögen der ätherischen Öle. Man setzt zu 100 ccm Absinth 10 ccm Wasser und destilliert auf freier Flamme 100 ccm ab. In 50 ccm des Destillates bestimmt man das Jodabsorptionsvermögen wie bei der Hüblschen Methode. Als Lösungen dienen 50 g Jod und 60 g Sublimat in 1 Liter 96 %igem Alkohol; von jeder werden 25 ccm angewendet. Gleichzeitig setzt man einen blinden Versuch an mit 50 ccm reinem Alkohol von der Stärke des im Absinth enthaltenen. Man titriert nach dreistündigem Einwirken mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung den Jodüberschuß zurück. Die verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat multipliziert mit 0,2032 geben den Grammgehalt an ätherischen Ölen in 1 Liter an.

Neues Verfahren zur Untersuchung von Absinth; von Sanglé-Ferrière und Cuniasse[2]). Zur Herstellung des Absinths dient vielfach minderwertiger und verunreinigter Alkohol; es ist daher wichtig, die Beschaffenheit des letzteren zu bestimmen. Zu diesem Zwecke entfernen Verff. zunächst die ätherischen Öle durch Tierkohle. Der Absinth wird mit Wasser soweit verdünnt, daß sein Alkoholgehalt 25 % beträgt; hiervon nimmt man 600 ccm und läßt sie unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden lang mit 40 g guter Tierkohle. Man filtriert und destilliert von 500 ccm der klaren Flüssigkeit auf freier Flamme genau 300 ccm ab. Von diesem Destillat bestimmt man in bekannter Weise den Reinheitskoeffizienten.

Nachweis von Methylalkohol im Absinth; von Sanglé-Ferrière und Cuniasse[3]). Zu 50 ccm des alkoholischen Absinthdestillates gibt man 1 ccm reiner Schwefelsäure und darauf 5 ccm einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung. Man wartet einige

1) Ann. Chim. anal. 1903, 17; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 179. 2) Ebenda 41; ebenda 180. 3) Ebenda 82; ebenda 180.

Minuten bis zum Verschwinden der roten Färbung; falls letztere wegen eines zu großen Überschusses an Permanganat nicht eintritt, braucht man nur einen oder zwei Tropfen konzentrierter Tanninlösung zuzusetzen. Hierauf gibt man Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, filtriert, prüft das Filtrat mit 2 ccm einer 1 %igen Phloroglucinlösung und 1 ccm konzentrierter Kalilauge; bei Gegenwart von Methylalkohol entsteht eine deutliche Rotfärbung. Das Auftreten einer schwachen rosa oder violetten Färbung gilt nicht als beweisend. Man kann das Resultat durch die Gallussäure-Reaktion kontrollieren (Zusatz von Gallussäure und Schwefelsäure, Auftreten einer blauen Schicht an der Berührungsstelle). Die Reaktionen werden durch Formol hervorgerufen, welches durch Oxydation des Methylalkohols entsteht. Weindestillate enthalten zwar auch manchmal Spuren von Methylalkohol und geben daher bei der obigen Probe eine schwache Rötung. Diese ist aber nicht zu verwechseln mit der intensiven Rotfärbung, die bei einem Alkohol auftritt, dem nur 1 % Methylalkohol zugesetzt wurde.

„Araka", der Nationaltrank einiger sibirischer Volksstämme; von P. Butjagin[1]).

Untersuchung portugiesischer Branntweine und Bemerkungen zu dem Verfahren der Branntwein-Analyse; von H. Mastbaum[2]).

Das Schwarzwerden eines Kognaks war, wie Karl Windisch[3]) feststellte, durch gerbsaures Eisen herbeigeführt worden. Das Faß war auf dem Transporte von Unbefugten angebohrt und das Bohrloch mit einem Holzkeile verschlossen worden, durch den ein eiserner Nagel geschlagen war. Der Nagel ragte in das Innere des Fasses und hatte mit dem Gerbstoff aus dem Fasse das Schwarzwerden des Kognaks bewirkt. Durch Schönen mit 5 g Gelatine auf 1 hl gelang es die Schwärzung aufzuheben. — Auch bei Weinen kann ein Schwarzwerden auf solche oder ähnliche Weise erfolgen.

Über den Kwaß. Das bekannte russische Volksgetränk wird nach Th. Pape[4]) dargestellt, indem man in einem Kessel 13—15 l Wasser zum Kochen bringt, 500 g Malz hinzusetzt und noch ungefähr 20 Minuten lang kochen läßt. Nach dem Abkühlen seiht man durch ein Sieb in ein passendes Gefäß, setzt 25—30 g trockne, zerkleinerte Hefe und 600 g Zucker hinzu. Man läßt dann bis zur Gärung, d. h. bis sich auf der Oberfläche Blasen bilden, stehen und füllt dann sofort auf Flaschen ab. In jede dieser kommt eine große Rosine. Nach dem Verkorken, Verbinden oder Verdrahten stelle man die Flaschen an einen kühlen Ort, besser auf Eis. Nach 2—3 Tagen ist der Kwaß, der kalt genossen wird, trinkfertig.

Natürliche Rumsorten enthalten keinen Methylalkohol. In Frankreich hat man zu wiederholten Malen Methylalkohol in den von den Kleinhändlern verkauften Rumsorten aufgefunden. Es fragte sich nun, ob der Methylalkohol ein normaler Bestandteil des Rums ist, oder ob er beim Verschneiden desselben mit einem durch Methylalkohol verunreinigten Alkohol in denselben gelangt war. Trillat hatte die Frage schon dahin entschieden, daß echte Rum-

1) Westnik gigiengi 1901, 1283; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 569. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 49. 3) Chem.-Ztg. 1902, 867. 4) Pharm. Ztg. 1903, 533.

sorten keine Spuren Methylalkohol enthalten; da derselbe aber nur mit kleinen Mengen gearbeitet hat, so hat Quantin[1]) 85 hl Rum von Martinique daraufhin geprüft. Er destillierte dieselben in einem Savalleschen Kolonnenapparate, bis eine Rosanilinbisulfitlösung nicht mehr rot gefärbt wurde. Er erhielt so 2,5 hl eines 54 grädigen Destillates. Die weiter gewonnenen Destillationsprodukte, die nur Spuren von Estern und keine höheren Alkohole enthielten, betrugen 45 hl und zeigten 93°; auf 50° verdünnt, zeigte dieser Alkohol, besonders beim Erwärmen, noch das Rumbouquet. Quantin verdünnte die zuerst erhaltenen 2,5 hl mit dem zweiten Produkte auf 10 l und unterwarf diese einer fraktionierten Destillation. Er erhielt 3 Anteile, und zwar: 1. bei Temperaturen bis zu 50° C. aldehydartige Körper, die in einer stark abgekühlten Liebigschen Röhre aufgefangen wurden. Formaldehyd konnte darin nicht nachgewiesen werden. In dem 2. Anteil hätte Methylformiat enthalten sein können; er wurde mit Kaliumkarbonat behandelt und im Destillate davon vergebens auf Methylalkohol geprüft. Der 3. Anteil, der zwischen 64 und 72° überging, hätte den größten Teil des freien oder mit Essigsäure veresterten Methylalkohols enthalten müssen, war aber auch völlig frei von demselben. Es ist also mit der größten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die echten Rumsorten frei von Methylalkohol sind.

Über die Zusammensetzung des Alkohols aus Weintrestern; von F. Roncali[2]).

Über Yermeth. Unter dem Namen Yermeth bringt Obst[3]) ein alkoholfreies, kohlensäurehaltiges Getränk in den Handel, das aus Paraguaytee oder Mate hergestellt ist. Das Getränk enthält außerdem etwas zitronensaures Natron und Natriumbikarbonat.

Analysen alkoholfreier Getränke; von Niederstadt[4]) und M. P.[5]).

Hefe.

Verfahren zur Erzeugung von Preßhefe und Spiritus sowohl nach dem alten Schaumhefeverfahren wie auch gleichzeitig nach dem Lufthefeverfahren unter Verwendung desselben Maischmaterials. Die Getreidemaische trennt man von einem Teil ihrer Treber und gewinnt aus der auf diese Weise gewonnenen Flüssigkeit in üblicher Weise durch Vergärung und Abschöpfen des Schaumes an der Oberfläche Hefe. Die ausgeschiedenen Treber werden sofort, d. h. in frischem Zustande bei dem Würzehefeverfahren in der Weise nutzbar gemacht, daß man sie mit oder ohne Anwendung von Druck dämpft, nach dem Abkühlen mit Malz verzuckert, eine Würze daraus zieht und letztere auf Hefe nach dem bekannten Verfahren weiter verarbeitet. D. R.-P. 140820 R. Lankow in Dresden und Fr. Lankow in Neumünster.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900, 505; d. Pharm. Centralh. 1903, 12. 2) Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, 931; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 642. 3) Pharm. Centralh. 1903, 713. 4) Pharm. Ztg. 1903, 895. 5) Ebenda 700.

Über die Zuverlässigkeit der Bauschen Methode zum Nachweis von Unterhefe in gelagerter Preßhefe machten Saare und Bode[1]) folgende Angaben: Es war die Frage aufgeworfen worden, ob in der Preßhefe durch längeres Lagern derartige Umwandlungen vor sich gehen können, daß dann von ihr Melitrioselösungen glatt gespalten werden können, wie es Unterhefe tut. Zur Beantwortung derselben wurden sowohl Reinkulturen von Oberhefe, als auch solche gemischt mit Unterhefe und gewöhnliche Preßhefe nach verschieden langem Lagern nach der Bauschen Methode untersucht, wobei sich ergab, daß eine selbst bis zum Verderben ausgedehnte Lagerung der Hefe keinen Einfluß auf die Sicherheit des Nachweises von Unterhefe ausübt, wenn man das Vorhandensein derselben erst dann als sicher annimmt, wenn die Bausche Methode einen Gehalt von 10 % Unterhefe anzeigt. Es kann aber dann noch nicht als erwiesen betrachtet werden, daß der fertigen Preßhefe 10 % Bierhefe beigemischt worden sind.

Zum Nachweise von untergäriger Bierhefe in der Preßhefe; von P. Lindner[2]). Auf Grund seiner Versuche kam Verf. zu dem Ergebnisse, daß das Verhalten der Hefenarten gegen Melitriose nicht ausschlaggebend ist, ob eine Hefe als Unterhefe (Bierhefe) oder als Preßhefe bezeichnet werden soll. Bierhefen und Preßhefen lassen sich nicht auf chemischem Wege als das charakterisieren, was sie sind.

In mehreren Proben von Preßhefen fand B. Fischer[3]) einen hohen Stärkemehlgehalt, bis zu 33 % Stärke. Da eine Deklaration auf der Umhüllung nicht erfolgt war, wurde die Hefe als »objektiv verfälscht« erklärt.

Essig.

Zur Beurteilung von Speiseessig; von G. Popp[4]).

Um stark gefärbten Essig auf seinen Essigsäuregehalt zu prüfen, schlug Durien[5]) folgende Methode vor: In einen Meßzylinder, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist, bringt man 6 ccm einer 5 %igen Sodalösung, schichtet 6 ccm 95 %igen Alkohol darüber, fügt mittels einer Pipette 1 ccm Essig hinzu und mischt, nachdem man den Zylinder mit dem Daumen verschlossen hat. Nach beendigter Reaktion bringt man den Zylinder mit der Öffnung nach unten in ein Gefäß mit Wasser, liest die Menge des erzeugten Kohlendioxyds ab und berechnet hieraus die Menge der Essigsäure.

Zu den Reaktionen des Methylvioletts und des Tropäolins bemerkte Schumacher-Kopp folgendes: In der Literatur finden wir stets die Angabe (z. B. bei den Essigprüfungen auf fremde Säuren), daß Methylviolett durch die Mineralsäuren, je nach deren

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 57. 2) Ztschr. Spiritus-Industr. 1903, 229; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 643. 3) Jahresber. d. Unters.-Amts Breslau 1901/1902. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 952. 5) Annal. de Pharmac.; d. Pharm. Centralh. 1903, 47.

Menge, grün bis blau wird. Es ist dies richtig für Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, nicht aber für Borsäure, die gar keine Reaktion bewirkt. Dafür wird Methylviolettlösung durch Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure blaugrün, durch Zitronensäure blau, Essigsäure ist ganz indifferent. Mit Tropäolin verhält es sich ähnlich. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure reagieren rotviolett, Borsäure gar nicht. Oxalsäure und Weinsäure reagieren aber auch rotviolett, Zitronensäure gelbrot, Milchsäure rosa, Essigsäure kirschrot. Es scheint Verf. für die Nahrungsmittelanalyse von großer Wichtigkeit, das Verhalten obiger vielfach gebrauchter Indikatoren obigen Säuren gegenüber richtig zu stellen[1]).

Der Nachweis freier Mineralsäuren im Essig; von Domenico Ganassini[2]). Zum Nachweis von freien Mineralsäuren im Essig gibt es verschiedene Methoden, von denen die von Payen und die Balzer-Vitzsche die gebräuchlichsten sind. Erstere besteht darin, daß man ca. 100 ccm Essig eine halbe Stunde mit 0,05 g Stärke erhitzt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit etwas wässerige Jodlösung hinzufügt. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt die blaue Färbung nicht ein, da die Stärke in Zucker umgewandelt worden ist. Die Balzer-Vitzsche Methode basiert auf der Eigentümlichkeit von Methylviolett, in Gegenwart von Mineralsäuren zuerst blau und hierauf grün zu werden. Bei einem Gehalt von 4 ‰ Mineralsäure im Essig ist der Übergang kein deutlicher mehr, außerdem gaben auch organische Säuren, wie Oxalsäure und Weinsäure dieselbe Reaktion. Verf. schlägt zwei neue Methoden vor, die sicher und leicht ausführbar sind. 1. 1 ccm Essig fügt man ein gleiches Volumen wässeriger Schwefelcyankaliumlösung (20 %) und einen Tropfen Schwefelammoniumlösung, ferner einen Tropfen wässerige Ammonmolybdatlösung (5 %) hinzu. Enthält der Essig Mineralsäuren, so entsteht eine intensiv violette Färbung; bei Abwesenheit von Mineralsäuren färbt sich die Flüssigkeit nur braungelb. 2. Einer kleinen Menge Essig fügt man Antipyrin bis zur Sättigung zu, filtriert von dem Niederschlag, der sich gebildet hat, ab und fügt dem klaren Filtrat einige Tropfen Schwefelcyankaliumlösung hinzu. Bei Abwesenheit von Mineralsäuren entsteht eine leichte Trübung, und die Flüssigkeit färbt sich gelblich; bei Anwesenheit von 4—5 ‰ oder mehr Mineralsäuren entsteht ein reichlicher Niederschlag von weiß-rötlicher Farbe.

Zur Bestimmung von Mineralsäure im Essig verfährt Schidrowitz[3]) in der Weise, daß er zu der zu titrierenden Essigsäurelösung das gleiche Volumen Alkohol und einen Tropfen einer Lösung, die 0,5 g umkristallisiertes Methylorange in 100 ccm enthält, hinzusetzt, mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilösung titriert und dann auf je 3 ccm der verbrauchten Titrierflüssigkeit 1 ccm Alkohol zugibt. Unter diesen Verhältnissen wirkt die Essigsäure überhaupt nicht auf den Indi-

---

1) Chem.-Ztg. 1903, 1176. 2) Bollet. Chimic. Farmaceut., Aprile 1903. 3) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 217.

kator ein. Bei gefärbten Essigen verwendet Verf. Methylorangepapier.

Die Unterscheidung von Apfelweinessig von anderen Essigsorten; von W. Smith[1]). Nach Verf. gibt die Bestimmung von Gesamtextrakt, Asche, Aschenalkalinität und insbesondere die gesonderte Ermittelung des in Wasser löslichen und unlöslichen Anteiles der Phosphorsäure in der Asche wertvolle Anhaltspunkte. Bei reinem Apfelweinessig sind zwei Drittel der Phosphate in Wasser löslich; ein Verschnitt mit hartem Wasser vermindert diese Menge zu Gunsten des unlöslichen Anteiles.

Zur Darstellung von Essigsprit aus Gärungsessig löst man nach einem Patente für Glock[2]) in dem Essig ungefähr die gleiche Menge Bisulfat und unterwirft die Lösung der Destillation, die man unterbricht, wenn die Temperatur auf 125° C. gestiegen ist. Dann setzt man wieder soviel frischen Essig zu, als man abdestilliert hat und wiederholt diesen Vorgang nochmals. Dann werden die Extraktivstoffe vom Bisulfat getrennt und nach besonderer Konzentration der Essenz unter Umständen wieder zugesetzt. Zur weiteren Konzentration wird in dem Destillate die 2—3fache Menge Bisulfat gelöst und die Lösung fraktioniert, die Fraktionen von gleichem Säuregehalte vereinigt und wieder über Bisulfat fraktioniert destilliert. Wesentlich bei dem Verfahren ist, daß die den Wohlgeruch bedingenden Äther dem Essig erhalten werden und daß man ohne den teuren Umweg über das Kalksalz konzentrierte Essigsäure darstellen kann.

Wasser.

Über das neue *Leitungswasser der Stadt Berlin* in chemischer und bakteriologischer Beziehung sprach R. Haack[3]) in der Maisitzung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.

Die Trinkwasserverhältnisse im Regierungsbezirke Cassel; von A. Hebebrand[4]).

Die Bestimmung des Filtrationseffektes der Grundwässer; von G. Kabrhel[5]).

Beobachtungen auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung; von H. Grosse-Bohle[6]).

Neue Methode zur Bestimmung der organischen Substanz in Wässern, insbesondere von solchen, die Chloride und Bromide enthalten. Bei Wässern, welche Chloride und Bromide der Alkalien enthalten, wie z. B. das Meerwasser, würde man bei Anwendung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure infolge von Chlor- und Bromentwicklung viel zu hohe Werte für die organische Substanz

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 3. 2) Chem.-Ztg. 1903, 599. 3) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1903, 154. 4) Vortrag geh. auf der Naturforscherverss. zu Cassel 1903; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 363. 5) Arch. f. Hygien. 1903, 195; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 362. 6) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 969.

erhalten. Lenormand[1]) kocht deshalb das Wasser mit einer alkalischen Permanganatlösung und ermittelt alsdann den verbrauchten Sauerstoff durch Feststellung des noch unverbrauchten Kaliumpermanganats vermittels des Duboscqschen Kolorimeters, indem er aus dem Höhenverhältnis der auf gleiche Farbenintensität eingestellten Flüssigkeiten auf den Verbrauch von Kaliumpermanganat schließt. Die Permanganatlösung enthält = 0,395 g $KMnO_4$ im Liter; 10 ccm entsprechen also = 1 mg Sauerstoff. Man kocht 100 ccm Wasser mit 10 ccm Permanganat- und 10 ccm gesättigter Natriumbikarbonatlösung 10 Minuten lang und bringt nach dem Abkühlen auf 100 ccm. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man die Flüssigkeit in die eine Röhre des Kolorimeters, während man in die andere Röhre eine Mischung von 10 ccm Permanganatlösung und 90 ccm Wasser füllt. Die Methode läßt sich auch für Süßwässer anwenden, wenn man beim Kochen noch 1 ccm einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung zusetzt, um durch das gebildete Magnesiumhydrokarbonat ein rasches Fällen der gebildeten Manganoxyde zu ermöglichen.

Bestimmung der oxydierbaren Substanzen im Wasser; von C. Lenormand[2]). Bei der Bestimmung der oxydierbaren Substanzen in Wässern hat der Verf. die Beobachtung gemacht, daß das unfiltrierte Wasser durchgängig weniger Sauerstoff verbrauchte als das filtrierte. Er hat die verschiedensten Filtersorten untersucht und gefunden, daß dieselben nicht unbeträchtliche Mengen organischer Substanzen an Wasser abgeben, so daß es sich empfiehlt, das zu prüfende Wasser behufs Bestimmung der organischen Substanzen nicht zu filtrieren, sondern es klar absetzen zu lassen und die erforderliche Menge mittels einer Pipette abzuhebern.

Der Einfluß des destillierten Wassers auf die Bestimmung der Oxydierbarkeit in Trink- und Abwässern mittels Permanganatlösung; von Herm. Noll[3]). Wird die Einstellung des Titers der Permanganatlösung mit destilliertem Wasser, wie vielfach gebräuchlich, ausgeführt, so wird der Titer, da das destillierte Wasser nie frei von organischer Substanz ist, zu hoch gefunden. Wird bei Abwässern der Titer ohne Anwendung von destilliertem Wasser bestimmt und dem zur Verdünnung des Abwassers verwendeten destillierten Wasser keine Beachtung geschenkt, so würde das Resultat zu hoch gefunden werden, da die Oxydierbarkeit des destillierten Wassers mit in Rechnung gezogen wird. Der Fehler wird umso größer, je stärker die Verdünnung mit destilliertem Wasser ist. Verf. fand käufliche destillierte Wässer, welche für 100 ccm über 2 ccm $^1/_{100}$-Normal-Permanganatlösung verbrauchten. Am richtigsten verfährt man daher bei der Ausführung von Oxydierbarkeitsbestimmungen, wenn man den Titer mit destilliertem Wasser bestimmt und nach Ausführung dieser Bestimmung gleich hinterher nochmals 15 ccm $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäurelösung zufließen

---

1) Bull. des scienc. pharmacol. 1903, 209; d. Pharm. Centralh. 1903, 729. 2) Ebenda 12, 413. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 747.

läßt und beobachtet, wieviel Permanganatlösung diese beanspruchen. Wird dieser Befund von dem ersteren abgezogen, so hat man gleichzeitig die Oxydierbarkeit des destillierten Wassers festgestellt und kann diese für die Korrektur bei der Berechnung berücksichtigen. Die auf diese Weise ausgeführte Bestimmung der Oxydierbarkeit ist schon anzuwenden, sobald 100 ccm des benützten destillierten Wassers mehr als 2 Tropfen $^{1}/_{100}$-Normal-Permanganatlösung verbrauchen.

Über den Nachweis der Verunreinigungsstoffe des Wassers durch die Methylviolett-schweflige Säure und die Paradiazobenzolsulfosäure; von H. Causse[1]).

Zur orientierenden *Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs* löst Albert Kaiser[2]) in wenig ausgekochtem Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, 0,5 g Eisenvitriol, bringt diese Lösung mittels Pipette in eine Literflasche, die mit dem zu prüfenden Wasser gefüllt ist, fügt einen geringen Überschuß von Kalilauge zu, verschließt sofort und schwenkt um. Ist das Wasser an Sauerstoff reich, so tritt fast augenblicklich Gelbfärbung des suspendierten Niederschlages infolge Bildung von Ferrihydroxyd ein. Ist das Wasser sauerstoffarm, so nimmt der grünliche Niederschlag von Ferrohydroxyd erst nach längerem Stehen den gelblichen Farbenton des Ferrihydroxyds an. Die Gegenwart kleiner Mengen von Nitraten oder Nitriten wirkt nicht störend.

Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs im Wasser; von Ach. Grégoire[3]). Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser ist nach Verf. diejenige von Müller die zuverlässigste, es ist jedoch für dieselbe ein komplizierter Apparat erforderlich. Nach Verf. läßt sich die Bestimmung mit folgendem in jedem Laboratorium vorhandenen Material ausführen. Man nimmt die Probenahme in einem Kolben vor, dessen doppelt durchbohrter Stopfen zwei Rohre trägt, von denen das kürzere bis auf den Boden ragt, das längere 2—3 cm in den Hals des Kolbens. Die Flasche wird vorher mit Petroleum gefüllt, von dem beim Eintauchen der größte Teil durch das zu untersuchende Wasser verdrängt wird, wobei vom Petroleum jedoch genug in der Flasche zurück bleibt, um einen Abschluß gegen die Luft zu bilden. Alsdann macht man die Wasserprobe mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch. Die Anordnung des zur Ausführung des Verfahrens dienenden Apparates ergibt sich aus der der Arbeit beigefügten Zeichnung. Als Absorptionsflüssigkeit dient alkalische Lösung von Pyrogallussäure; der Luftabschluß wird durch Petroleum bewirkt.

Die Bestimmung von Kohlensäure in Trinkwasser. Fred B. Jorbes und Gilbert H. Pratt teilten eine Reihe von Resultaten mit, welche sie nach drei Methoden — der nach Pettenkofer, Lunge-

1) Bull. Soc. Chim. de Paris 1903, 766; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 649. 2) Chem.-Ztg. 1903, 663. 3) Bull. Assoc. Belge d. Chim. 1903, 120; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1054.

Trillich oder Seyler und der direkten Methode — erhalten haben, und wiesen auf einige Fehler dieser Methoden hin. Es scheint, daß die Seylersche Methode höhere Resultate gibt als die modifizierte Pettenkofersche Methode, und daß diese höheren Resultate dem wahren Wert näher sind, zeigen die durch die Kochmethode erhaltenen Resultate und auch die Experimente mit der Normallösung. Die Seylersche Methode hat den Vorteil der Bequemlichkeit und Schnelligkeit in der Ausführung, aber die Bestimmung der freien Kohlensäure durch Titration mit Phenolphtaleïn als Indikator ist sehr ungewiß und unter gewissen Bedingungen schwierig. Durch Magnesiumsalze verursachte Störungen werden mit dieser Methode vermieden. Keine der Methoden ist zuverlässig, daß die Resultate immer innerhalb eines gewissen Prozentsatzes der wahren Werte liegen, und somit hat keine den Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit; jedoch für praktische Arbeiten in der Wasseranalyse wäre die Seylersche Methode in den Händen eines geübten Arbeiters zu empfehlen [1]).

Die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern läßt sich nach L. W. Winkler [2]) wesentlich dadurch vereinfachen, daß man die Kohlensäure durch Wasserstoff aus dem Wasser verdrängen läßt und sie direkt zur Asorption in Kalilauge leitet. Dazu wird eine Flasche von etwas über 600 ccm Inhalt, in die man 20 g granuliertes Zink gefüllt hatte und deren Volumen durch Auswiegen mit destilliertem Wasser genau bestimmt ist, an Ort und Stelle mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, das man solange durch die Flasche leitet, bis das anfangs hineingelangte, mit Luft in Berührung gekommene und dadurch kohlensäureärmer gewordene Wasser sich sicher erneuert hat. Die gut verschlossene Flasche wird ins Laboratorium transportiert und mit einem Aufsatz versehen, der mit einem vorher gewogenen Kaliapparat in Verbindung steht und in einer anderen Öffnung einen Kugeltrichter mit 50 ccm verdünnter Salzsäure und einen Tropfen Platinchloridlösung trägt. Durch Öffnen des Hahnes am Kugeltrichter läßt man allmählich Salzsäure zufließen, wobei das sich in kleinen Bläschen entwickelnde Wasserstoffgas die Kohlensäure austreibt und in den Kaliapparat überführt. Die Wasserstoffentwicklung muß 3 Stunden anhalten, damit alle Kohlensäure ausgetrieben wird. Um den Wasserstoff aus dem Kaliapparat zu verdrängen, hat man einige Minuten trockne und kohlensäurefreie Luft durchzuleiten. Titrimetrische Bestimmungen, die zur Kontrolle der Winklerschen Methode ausgeführt wurden, ergaben fast völlige Übereinstimmung mit deren Resultaten. Das Winklersche Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Wasser verwenden, wenn man an Stelle des Wasserstoffs Kohlensäure zur Verdrängung des Schwefelwasserstoffs anwendet, diesen durch Bromwasser leitet und alsdann als Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. XXV, No. 7, Juli 1903, 742—56; d. Pharm. Ztg. 1903, 813. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 735.

Die Bereitung ammoniakfreien Wassers für Wasseranalysen; von J. B. Weems, C. E. Gray und E. C. Myers[1]. Um Wasser, welches zum Vergleich bei der Nesslerschen Probe dienen soll, ohne Destillation ammoniakfrei zu machen, empfehlen die Verff. dem Wasser Natriumsuperoxyd zuzusetzen und es damit 30 Minuten oder länger zu kochen; Kochdauer und Menge des Natriumsuperoxyds richten sich nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks. Soll das Wasser zugleich von Nitraten und Nitriten befreit werden, so wird es nach Zusatz des Superoxyds aus einer Kupferblase destilliert und der erste Anteil des Destillats verworfen.

Anwendung des Diamidophenols zum Nachweis und zur Bestimmung von Spuren von Ammoniak im Wasser; von Manget und Marion[2]. Die Gelbfärbung, welche Diamidophenol mit Ammoniaklösungen gibt, kann man nach Verff. zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks benutzen, da die Färbung viel intensiver ist als die mit Neßlerschem Reagens hervorgerufene. In einer Verdünnung von 1:1000000 ist die Gelbfärbung noch deutlich sichtbar.

Eine Reaktion auf Nitrite; von W. A. Blunt[3]. Zum Nachweis von Nitriten in Trinkwasser wird von dem Verf. eine Lösung von Ferrocyankalium empfohlen. Die Gegenwart von Nitriten gibt sich durch eine »harngelbe« Färbung kund, welche auf der Oxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium beruht. — Das Reagens kann demnach bei der Untersuchung von Trinkwasser zum Nachweis von Zink, Eisen und Nitriten dienen.

Zum *Nachweis von Nitriten im Trinkwasser* empfiehlt P. Pagnini[4] die Griesssche Reaktion und zwar die Bildung von Sulfoazobenzol-α-naphtylamin. Verf. hat nitrithaltiges Wasser mit dem Griessschen Reagens behandelt, alsdann bei Gegenwart einiger gereinigter und entfetteter Wollfäden gekocht und dieselben dann in ammoniakalisches Wasser gebracht, wobei dieselben eine fuchsinrote Färbung annehmen.

Nachweis und Bestimmung von Nitriten im Wasser; von J. Desfourniaux[5]. Verf. empfiehlt folgende Methode: 10 ccm des filtrierten Wassers werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung (10 %ig) und Stärkelösung gemischt und dann mit 5 ccm alkoholischer Salicylsäurelösung (6 %ig) überschichtet. Bei Gegenwart selbst sehr geringer Mengen salpetrigsaurer Salze erscheint dann an der Berührungsstelle eine violettblaue Zone. Die quantitative Nitritbestimmung gründete Verf. auf die Formel: $2\,C_6H_4OH.COOH + N_2O_3 + 4\,HJ = 2\,C_6H_3JOH.COOH + 3\,H_2O + 2\,N + 2\,J$. Fügt man einer Nitritlösung Jodkaliumlösung und Salicylsäure in bekannten Mengen zu und erhitzt, so bildet sich schließlich Jodsalicylsäure und es wird eine der vorhanden gewesenen salpetrigen

---

1) Proc. of the Jowa Acad. of Scienc. 10, 112; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 366. 2) Ann. chim. analyt. 1903, 46. 3) The Analyst 1903, 313. 4) Staz. sperim. agrar. Ital. 1902, 496. 5) L'Union pharm. 1903, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1903, 835.

Säure entsprechende Menge Jod frei, die in Jodkalium aufgenommen und mit Thiosulfat titriert werden kann.

Über das Vorkommen von Nitriten im Wasser; von Dienert[1]. Die Gegenwart von Nitriten ist noch nicht entscheidend für eine Verunreinigung des Wassers, und umgekehrt kann eine Verpestung ohne Nitritbildung verlaufen. Der Nitritgehalt rührt meist von der Tätigkeit von Denitrifikationsbakterien her, die man selbst in den besten Quellen finden kann. Beim Transport der auf Nitrite zu prüfenden Wasser darf die Temperatur nicht zu hoch steigen, da sonst Neubildung von Nitrit eintritt. Am besten findet die Untersuchung an Ort und Stelle statt. Die Beurteilung eines Wassers darf also nicht vom Nitritgehalt abhängig gemacht werden.

Einige Beobachtungen bei den Analysen der nitrathaltigen Wässer und bei der Bestimmung der Nitrate nach dem Verfahren von Schulze-Schloesing; von L. L. de Koninck[2]. Bei der Bestimmung der Kieselsäure, bei der man unter Zusatz von Salzsäure eindampft, verwendet man zweckmäßig bei stark nitrathaltigen Wässern Porzellanschalen, statt Platinschalen, da letztere durch das entstehende Königswasser stark angegriffen werden, oder man setzt statt Salzsäure Schwefelsäure zu. Zur Bestimmung des Nitrates nach Schulze-Schloesing in karbonathaltigen Wässern empfiehlt Verf. das Karbonat vorher mit Essigsäure zu zerstören und dann das Stickoxyd über Wasser aufzufangen. Die Gegenwart von Bromiden übt bei der Bestimmung des Nitratgehaltes nach Schulze-Schloesing keinen schädlichen Einfluß aus.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser; von G. Frerichs[3]. Verf. empfiehlt zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser eine Methode, welche darauf beruht, daß sich die im Wasser vorkommenden Nitrate durch Salzsäure sehr leicht in Chloride verwandeln lassen und daß ein Überschuß an Salzsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade leicht entfernt werden kann. Vorher entfernt man aus dem Wasser die etwa vorhandenen Karbonate des Calciums und Magnesiums, sowie auch Eisen- und Aluminiumverbindungen und die geringen Mengen von Silikaten durch Verdampfen des Wassers zur Trockne. Je nachdem eine Probe mit Diphenylamin das Vorhandensein von viel oder wenig Salpetersäure anzeigt, verwendet man 100 ccm oder mehr zur Bestimmung. Nach Verdampfung zur Trockne wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 30—50 ccm Wasser aufgenommen und direkt in der Porzellanschale mit Silbernitrat unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator titriert. Vorher überzeugt man sich, durch Zusatz von 1 Tropfen der Lösung zu einer kleinen Menge Diphenylaminschwefelsäure, davon, daß alle Salpetersäure entfernt war. Gleichzeitig verdampft man 50 ccm

1) Rev. d'Hygiène et de Police Sanit. 1903, 301. 2) Bull. Assoc. Belg. d. Chim. 1903, 117. 3) Arch. d. Pharm. 1903, 47.

Salzsäure zur Trockne und bestimmt im Rückstande den Chlorgehalt. Zur Titration verwendet man zweckmäßig eine Silberlösung von 4,8 g Silbernitrat in einem Liter; 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg Chlor. Von der gefundenen Menge Chlor hat man die im Wasser ursprünglich vorhandene Menge Chlor abzuziehen, sowie die im Rückstand von 50 ccm Salzsäure gefundene Menge. Der Rest wird dann zur Ermittelung der vorhanden gewesenen Salpetersäure (N_2O_5) mit 1,525 multipliziert.

Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser; von A. Müller[1]) Verf. unterzog die von G. Frerichs (s. oben) empfohlene Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser einer Nachprüfung unter Verwendung von Nitratlösungen von bestimmtem Gehalt, denen er verschiedene Mengen Chloride zusetzte. Beim Vorhandensein von wenig Salpetersäure neben viel Chlor fand Verf. etwas zu hohe Resultate, für bestimmte Fälle hält er aber die Methode zur raschen Ermittelung des Salpetersäuregehaltes für anwendbar.

Bestimmung von Salpetersäure in Wässern mittels Zinnchlorür. Nach Divers und Tamen-Haga verwandelt eine überschüssige Zinnchlorürlösung die Salpetersäure in Hydroxylamin unter der Voraussetzung, daß eine genügende Menge Wasser vorhanden ist, um die Einwirkung von Salz- und Salpetersäure auf einander zu vermeiden. Nach Henriet[2]) verläuft diese Reaktion quantitativ nach folgenden Gleichungen: $3\,SnCl_2 + KNO_3 + 8\,HCl = 3\,SnCl_4 + NH_2OH\,.\,HCl + KCl + 2\,H_2O$. Das überschüssige Zinnchlorür wird dann mittels Jod nach der Gleichung: $SnCl_2 + 2\,J + 4\,HCl = SnCl_4 + 2\,HJ$ zurücktitriert. Man löst einerseits 14 g Zinn in reiner Salzsäure, füllt zu einem Liter auf und bringt die Lösung unter Kohlensäuredruck, um eine Oxydation derselben möglichst zu vermeiden. Andererseits werden 8 bis 9 g Jod mit 20 g Kaliumjodid zu einem Liter gelöst. Zur Bestimmung der Salpetersäure werden in einem Kolben 50 ccm Wasser im Sandbade bei 110° C. zur Trockne verdampft, nach dem Erkalten je 10 ccm reine Salzsäure und Zinnchlorürlösung hinzugefügt und 10 Minuten unter Luftabschluß (Kohlensäureeinleiten!) im Abzuge gekocht. In gleicher Weise verfährt man mit einem Kolben, der kein Nitrat enthält. Nach dem Erkalten fügt man zu beiden Kolben 10 ccm destilliertes Wasser und einige Tropfen Stärkelösung und titriert mit Jod. Die Milligramme Stickstoff im Liter ermitteln sich dann nach der Formel: $x = \frac{(n - n') \,.\, a \,.\, 1000}{50}$, worin n die beim blinden Versuche verbrauchten ccm x und n′, die für das zu untersuchende Wasser verbrauchten ccm Jodlösung bedeuten. $a = \frac{14 \,.\, x}{762}$ und x ist die Gewichtsmenge Jod, die in 1 ccm enthalten ist. Die Resultate stimmen besonders bei kleinen Mengen von Salpetersäure sehr gut;

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 746. 2) Répert de pharmac. 1902, 214; d. Pharm. Centralh. 1903, 95.

Eisensalze müssen durch Zusatz von Ammoniak vor dem Eindampfen ausgefällt werden.

Titrimetrische Bestimmung der Salpetersäure; von J. K. Phelps [1]). Bei der Methode zur Bestimmung der Salpetersäure nach Holland, welche darauf beruht, daß Eisenoxydulsalz bei Gegenwart von Salzsäure durch Nitrate in Eisenoxydsalz übergeführt wird, wobei man einen Überschuß von Eisenoxydulsalz nimmt und nach Einwirkung des Nitrates den Überschuß von Oxydulsalz bestimmt, werden leicht zu hohe Resultate gefunden, weil es schwer ist den Sauerstoff völlig fern zu halten. Verf. schlägt folgende Verbesserung vor: Eine 250 ccm Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Als Einlaßrohr dient ein verschließbarer 50 ccm Trichter mit unten verengtem Rohr und als Ausflußrohr ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, das unmittelbar über der Flasche eine bauchige Erweiterung besitzt. In die Flasche wird die Nitratlösung, in den Trichter Wasser gefüllt, während das Ausflußrohr bis auf einen Quecksilberspiegel reicht. Dann wird die Nitratlösung stark eingedampft, in den Trichter eine überschüssige, aber bekannte Eisenoxydulsulfatlösung gefüllt, und das Ausflußrohr 1—2 ccm tief in das Quecksilber getaucht. Durch wiederholtes Entfernen und Benutzen der Flamme bringt man die Eisenlösung ohne Luftzutritt in die Flasche und wäscht den Trichter mit konz. Salzsäure aus. Nach dem Eindampfen auf 10—15 ccm wird die Säure durch Natriumkarbonatlösung neutralisiert. Die entweichende Kohlensäure dient zur Erhaltung des notwendigen Druckes. Das verbleibende Eisensalz wird schließlich mit Jod oder Kaliumpermanganat bestimmt. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß das Verfahren gute Ergebnisse liefert, daß aber lange gekocht werden muß und daß Ammoniumsalze fernzuhalten sind.

Vergleichende Studien der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser; von Dokutschaew [2]). Aus dem Vergleich verschiedener Methoden der Salpetersäurebestimmung im Wasser glaubt der Verf. zu zeigen, daß die Schulze-Thiemansche Methode am besten ist und immer zutreffende Zahlen gibt. Die Methode von Noll steht an zweiter Stelle, alle anderen aber werden in ihrer Richtigkeit durch verschiedene Zusätze (NaCl) stark beeinflußt.

Über gewisse Faktoren, welche die Fällung von Calcium und Magnesium durch Natriumkarbonat beeinflussen; von J. M. Stillman und Alvin J. Cox [3]). Verf. haben eine Anzahl Versuche ausgeführt zur Bestimmung einiger der Bedingungen, welche die Resultate des gewöhnlichen Prozesses zur Reinigung von Wasser für Dampfkessel beeinflussen. Sie fanden, daß die Gegenwart von Natriumchlorid keinen bedeutenden Einfluß auf die Fällung verdünnter Chlorcalciumlösung durch Natriumkarbonat hat. Natriumsulfat besitzt scheinbar einen größeren Einfluß, die Fällung des

1) Amer. Journ. Science, Silliman 14, 440. Chem. Centralbl. 1903, I 602. 2) Dissertat. Petersburg 1903. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. XXV, 1903, 722, d. Pharm. Ztg. 1903, 813.

Magnesiums zu verhindern, als eine äquivalente Menge Natriumchlorid, dieses aber scheint etwas Einfluß auf die Fällung von Magnesium durch Calciumhydroxyd zu haben, die Fällung ist dennoch eine vollständige.

Härtebestimmung des Wassers. Liegen viel Calcium- und Magnesiumsalze in einem Wasser vor, so bedient man sich nach Peters[1]) zweckmäßig der Warthaschen Methode zur Härtebestimmung. Das Verfahren beruht auf der Neutralisation des Wassers mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure, um die Karbonate und Bikarbonate in Chloride überzuführen, Ausfällen des Kalks und der Magnesia mit einem Gemische einer $^1/_{10}$ N.-Natriumkarbonat- und $^1/_{10}$ Natriumhydroxydlösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Alkalis mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure. Die Ausführung der Wasseruntersuchung gestaltet sich folgendermaßen: „100 ccm Wasser werden nach Zusatz einiger Tropfen Alizarinlösung als Indikator in der Kochhitze mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe in gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht wiederkehrt. Durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Salzsäure mit 2,8 erhält man die temporäre Härte des Wassers in deutschen Härtegraden, da 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure 2,8 mg Calciumoxyd (CaO) entspricht. Darauf wird das neutralisierte Wasser mit einem Überschuß einer Lösung, bestehend aus gleichen Teilen $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und $^1/_{10}$ N.-Natriumkarbonatlösung, versetzt, einige Minuten gekocht, abgekühlt und nach dem Abkühlen auf 15° auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm des Filtrats wird das überschüssige Alkali durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator zurückgemessen. Durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter der $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge, bezogen auf 200 ccm des Filtrats, mit 2,8 erhält man die Gesamtstärke des Wassers in deutschen Härtegraden." Die Resultate stimmen mit den gewichtsanalytischen Bestimmungen (des MgO u. CaO) sehr gut überein.

Die Härtebestimmung im Wasser nach Wartha empfiehlt M. Monhaupt[2]) in folgender Anwendung: 100 ccm Wasser wurden im 200 ccm Kolben unter Zusatz von Methylorange kalt mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert, mit einem Überschuß der $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge 1—2 Minuten gekocht, abgekühlt, aufgefüllt und 100 ccm des Filtrates zurücktitriert. Bei dieser Neutralisation des Wassers wird etwa 0,1 ccm Säure weniger verbraucht als bei der Verwendung von Alizarin, d. h. die temporäre und gesamte Härte wird um ungefähr 0,3° zu niedrig gefunden, während die permanente Härte dieselbe bleibt. In Ermittelung des Magnesia-Gehaltes werden 100 ccm Wasser im 200 ccm Kolben unter Zusatz von Methylorange in der Kälte neutralisiert, sodann zur Vertreibung der Kohlensäure etwa 25—30 Minuten gekocht und der Kalk durch Zusatz von neutralem Kaliumoxalat abgeschieden. Nach Zusatz eines Überschusses der erwähnten $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge, Auffüllen mit kohlen-

1) Apoth.-Ztg. 1903, 25. 2) Chem.-Ztg. 1903, 501.

säurefreiem Wasser u. s. w. werden 100 ccm des Filtrates unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitriert, bis die rote Farbe des Phenolphtaleïns in die gelbe des Methylorange umschlägt. Die Alkalilauge ist auf beide Indikatoren einzustellen, indem man ein und dieselbe Menge derselben mit der $^1/_{10}$ N.-Säure zunächst bis zum Verschwinden der Rötung, dann wieder bis zum Nelkenrot der Methylorange titriert. Nach dieser Methode findet man den Magnesiagehalt um ein geringes zu hoch, während bei Anwendung von Alizarin genaue Resultate erhalten wurden.

Bei der *Härtebestimmung in Wässern nach der Methode von Wartha* kommt es nach Drawe[1]) häufiger vor, daß die vorübergehende Härte größer gefunden wird als die Gesamthärte. Pfeiffer hatte bereits diese Beobachtung gemacht und sie in dem Falle, daß die Gesamthärte geringer war als der Alkalinität entsprechend, durch einen Magnesiumkarbonatgehalt erklärt. Verf. hält jedoch diese Beschränkung für nicht richtig, da sie voraussetzt, daß Magnesiumkarbonat im gekochten Wasser gelöst bleibe. Er nimmt vielmehr an, daß in jedem solchen Wasser kohlensaures Alkali vorhanden sei, welches man in der Weise bestimmt, daß man 100 ccm des Wassers zur Hälfte einkocht, filtriert und das Filter nachwäscht, und dann das Filtrat mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange titriert. Ein dabei entstehender Säureverbrauch kann nur durch kohlensaures Alkali hervorgerufen sein. Man findet dann die vorübergehende Härte des Wassers durch Multiplikation der Differenz der nach Wartha verbrauchten Kubikzentimeter und der für das Alkali verbrauchten mit 2,8.

Über die Verwendbarkeit der Härtebestimmungsmethode mit Kaliumoleatlösung; von L. W. Winkler[2]). Die vom Verf.[3]) empfohlene Methode zur Härtebestimmung im Wasser wurde von Grittner[4]) einer Nachprüfung unterzogen, deren Resultat die Unbrauchbarkeit der Methode ergab. Verf. gibt dies zu, wenn eine genauere Bestimmung gewünscht wird oder wenn die durch Magnesia verursachte Härte größer ist als die durch Kalk verursachte. Bei solchen Wässern gibt die Methode annehmbare Werte, wenn man in einer solchen Verdünnung arbeitet, daß die Gesamthärte nur etwa 5 Grad beträgt. Zur Erzielung eines charakteristischen Schaumes wurde Reagens 1 durch Zusatz von Ammoniak verbessert; man löst 6 g reines Kaliumhydroxyd und 100 g kristallinisches Seignettesalz in ungefähr 250 ccm Wasser, fügt 100 ccm 10 % iges Ammoniak hinzu und verdünnt das Ganze auf 500 ccm. Bei einiger Übung dürften die Fehler bei weichem Wasser kaum einen Grad, bei hartem einen bis zwei Grade und bei sehr hartem Wasser einige Grade betragen.

Über die Reinigung von silicium- und magnesiumhaltigen Wässern; von O. Rebuffat[5]). Man behandelt zunächst das Wasser

1) Chem.-Ztg. 1903, 1219. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 200. 3) dies. Bericht 1901, 606. 4) dies. Bericht 1902, 650. 5) Gaz. chim. Ital. 1902, 32, 173.

in der Kälte mit überschüssigem Kalk, alsdann mit Soda oder mit einer zur Fällung des überschüssigen Kalkes erforderlichen Menge von Kohlensäure. Bei der üblichen Bestimmung der Trockensubstanz bei 100 und 180° wirkt die Gegenwart von größeren Mengen Kieselsäure störend, da dieselbe auch bei 180° noch einen Teil des Wassers enthält und andererseits zwischen 100 und 180° die Alkalikarbonate sich bereits unter Kohlensäureentwicklung zersetzen.

Über die Vorgänge bei der Enteisenung des Wassers; von A. Schmidt und K. Bunte[1]).

Die Enteisenung des Brunnenwassers; von Georg Bollmann[2]).

Enteisenung von Wasser. Es werden zur Enteisenung des Wassers natürliche oxydische Eisenerze, wie Raseneisenstein, Brauneisenstein, welche entsprechend vorgerichtet in Gruben, Zylindern oder Behältern aufgeschichtet werden, verwendet. Das Grundwasser wird durch diese hindurchgeleitet und gibt dabei das in ihm in Lösung befindliche Eisenoxydul an die Erze ab. Nach Bedarf wird durch Umkehr der Fließrichtung des Wassers der noch nicht in feste Substanz übergeführte Eisenschlamm abgeschwemmt. Ist das Material erschöpft, so wird es entweder erneuert oder durch Glühen bei Luftzutritt wieder belebt. Das verwendete Material gestattet eine vollkommene Sterilisierung mittelst Dampfes. D.R.-P. 142929. Cl. Leupold, geb. Helm und M. Freund, geb. Helm, Zoppot.

Enteisenung von Wasser. Zur Enteisenung von Rohwässern verwendet man Filter, die mit Mangansuperoxyd in feiner Verteilung durchsetzt sind. Man bringt zu diesem Zwecke beispielsweise geeignete organische Stoffe, wie Holzfaser, Papierstoffe, Gewebeabfälle, Kork oder dergl. mit der Lösung eines Manganates oder Permanganates in Berührung. Bei der eintretenden Reduktion der Mangansäuren lagert sich das entstehende unlösliche Mangansuperoxydhydrat in allen Teilen der genannten Stoffe ab, so daß diese damit vollständig imprägniert werden und dem darüber filtrierten eisenhaltigen Wasser, das diffundierend in sie eindringt, eine sehr große wirksame Fläche darbieten. Die Masse wirkt nach einiger Zeit auch als gutes mechanisches Filter. D.R.-P. 145797. Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Für die Bestimmung des Eisens in Trinkwasser empfiehlt v. Raumer[3]) folgendes Verfahren: Das Wasser (10 bis 20 l) wird unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf zirka 250 ccm eingeengt. Das eingeengte Wasser in eine Platinschale gebracht und einige Kristalle saures schwefelsaures Kali zugesetzt, dann wird völlig eingedampft und der Rückstand geschmolzen. Letzterer wird mit etwas Schwefelsäure aufgenommen und zur Entfernung etwa gebildeter schwefliger Säure aufgekocht und diese Lösung direkt mit etwas eisenfreiem Zink versetzt und nach der Reduktion mit Permanganat titriert. Die organischen Substanzen werden durch das Schmelzen völlig zerstört. Durch ausgeschiedene Kieselsäure oder Gips eingetretene milchige Trübungen lassen die Titration nur sicherer durchführen, da hier die rötliche Färbung deutlicher erscheint. Mit dieser Methode, welche jedes Filtrieren und Ausfällen vermeidet, erhielt Verfasser seit vielen Jahren die am besten übereinstimmenden Resultate.

---

1) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1903, 481 u. 503; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 360. 2) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 407. 3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 42, 9 und 10.

Über das Auftreten von Eisen und Mangan in Wasserleitungswasser; von E. v. Raumer[1]).

Zur Bestimmung der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers; von P. Buttenberg[2]). Verf. stellte Untersuchungen an über die bleilösende Eigenschaft von Trinkwasser sowie destilliertem Wasser, indem er das Verfahren von Ruzicka[3]) anwandte, welches er für zweckmäßig fand. Verf. fand, daß destilliertes Wasser, selbst in frisch abgekochtem Zustande, Blei heftig angreift.

Die Entfärbung von Moorwasser durch Alaun; von J. Macgregor[4]). Nach verschiedenen Versuchen gelang es, das durch moorige Bestandteile dunkelgefärbte Wasser durch Alaun zu entfärben, jedoch darf man nicht zu große Mengen von letzterem nehmen, da ein großer Überschuß auflösend auf den Niederschlag wirkt.

Die Verwendung des Ozons zur Verbesserung des Oberflächenwassers und zu sonstigen hygienischen Zwecken; von W. Pflanz[5]).

Weitere Versuche mit dem Ozon als Wassersterilisierungsmittel im Wiesbadener Ozonwasserwerke; von Proskauer und Schüder[6]). Verff. haben in dem von Siemens & Halske für die Stadt Wiesbaden errichteten Wasserwerke, in welchem Trinkwasser durch Ozon sterilisiert wird, Versuche und Prüfung der Wirkung des letzteren bei seiner Anwendung im Großen angestellt. Das Ergebnis dieser Versuche deckt sich mit demjenigen der früheren. Das Ozon kann bei richtiger Anwendung als sicheres Trinkwassersterilisierungsmittel dienen.

Weitere Beiträge zur Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlor und Brom; von F. Ballner[7]).

Die Sterilisation von Wasser durch Jod; von Vaillard[8]). Verf. empfiehlt die Verwendung von Jod zur Sterilisation von Trinkwasser. 25 mg Jod sollen in einem Liter Wasser innerhalb 10 Minuten sicher Typhus-, Cholera- und Kolibazillen töten. Mit einem Zusatz von 50—75 mg Jod pro Liter wurde das bekanntlich stark verunreinigte Seine-Wasser in 10 Minuten fast vollkommen sterilisiert, nur einige sehr widerstandsfähige Sporen gleichgiltiger Bakterien blieben lebensfähig. Der Überschuß von Jod wird durch eine schwache Lösung von Natrium subsulfurosum entfernt. Das Wasser verliert durch diese Behandlung weder an Klarheit noch an Geschmack. Jedenfalls ist der im Wasser verbleibende geringe Bestand an Jodnatrium (0,1 : 1 l) für den Menschen ohne Bedeutung. Endlich ist das Verfahren sehr einfach und in 10—15 Minuten mit großen Mengen Wassers ausführbar. Um das Mittel in eine bequeme Anwendungsform zu bringen, schlägt Verf. nach den

---

1) Ztschr. analyt. Chem. 1903, 590; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 166. 2) Gesundh.-Ingenieur 1903, 240. 3) Arch. f. Hygien. 1901, 23; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902, 518. 4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 542. 5) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. u. öff. Sanitätsw. 1903, Suppl. II, 141; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 647. 6) Ztschr. f. Hygien. 1903, 42, 293. 7) Arch. f. Hygien. 1903, 140. 8) Arch. de méd. et de pharm. milit. B. 40, 1903, 1.

Versuchen Georges Tabletten vor, von denen 100 Stück 10 g Kalium jodatum und 1,56 g Natrium jodicum enthalten; sie sind mit Methylenblau schwach gefärbt. Zweitens rötlich gefärbte Tabletten aus 0,1 g Acidum tartaricum, und endlich solche aus 0,116 g Natrium subsulfurosum. Das Wasser wird pro Liter mit einer Weinsteinsäuretablette angesäuert und darauf mit der Jodtablette versetzt. Es werden sofort 0,06 g Jod frei, das für die Sterilisation von 1 l Wasser ausreicht. Nach einigen Minuten setzt man eine Tablette aus Natrium subsulfurosum hinzu, wodurch das überschüssige Jod gebunden wird. Für Ortsunterkünfte, in denen Truppen längere Zeit Aufenthalt nehmen, zieht Verf. jedoch nach wie vor das Abkochen des Wassers als am sichersten allen Reinigungsmethoden vor.

Als ein neues Mittel zur *Sterilisation von Trinkwasser* empfehlen E. Paterno und M. Cingolani[1]) *Fluorsilber.*

Neues Verfahren zur Reinigung von Wasser durch die vereinigte Wirkung von Eisenperoxyd und unterchloriger Säure (Ferrochlor); von Duyk[2]).

Schwefelsaures Natrium zur Sterilisierung von Trinkwasser; von Galli-Valerio[3]). Verf. beschäftigte sich mit der Wirksamkeit von Natriumbisulfat gegenüber pathogenen Keimen. Die Resultate waren sehr günstig für das saure schwefelsaure Natrium, so daß es zur Wassersterilisation, wo nötig, so besonders für Truppen im Felde, empfohlen werden kann; um so mehr, da nie eine Schädigung des Körpers durch dasselbe beobachtet wurde. Die Anwendung kann in Form von Tabletten, die 2 g Natriumbisulfat enthalten und in 1 Liter Wasser gelöst werden, erfolgen. Durch das saure schwefelsaure Natrium wurden im Wasser befindliche Kulturen von Bacillus Typhi, Bacillus Coli, sowie Nematoden etc., — nach des Autors Versuchen — abgetötet.

Neue Fortschritte in der bakteriologischen Untersuchung des Wassers; von W. H. Jollymann[4]).

Zum Nachweis der Typhusbazillen im Wasser; von Schüder[5]). Verf. hat zum Nachweis von Typhusbazillen in Wasser das von Vallet ausgearbeitete Verfahren einer Nachprüfung unterzogen und es verschiedentlich verbessert. Er verfährt nunmehr bei der Untersuchung verdächtigen Wassers folgendermaßen. Vorrätig zu halten sind drei sterile Lösungen: a) eine 7,75 %ige Natriumthiosulfatlösung, b) eine 10 %ige Bleinitratlösung und c) eine Natriumthiosulfatlösung (1 + 1). — Das zu untersuchende Wasser wird in einen oder mehrere hohe Meßzylinder in Mengen von 2 l gegossen. Zu je 2 l Wasser werden 20 ccm der 7,75 %igen Natriumthiosulfatlösung gesetzt und gut gemischt. Dann gibt man zu je 2 l Wasser 20 ccm der 10 %igen Bleinitratlösung. Nach 20—24stündigem Stehenlassen wird die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz abgegossen. Sollte letzterer etwas lockerer sein, so gießt man den ganzen Rest aus dem großen Zylinder in einen kleinen hohen Zylinder und läßt nochmals absetzen. Wo eine genügende Zentrifuge zur Verfügung steht, kann man den Niederschlag natürlich ausschleudern, wodurch die Untersuchung um einen Tag beschleunigt wird. Zum Bodensatz werden 14 ccm der Natriumthiosulfatlösung (1 + 1) gesetzt, gut geschüttelt und die ganze Flüssigkeit in ein Reagierglas gegossen, wo sich in kürzester Zeit die nicht löslichen Bestandteile zu Boden setzen. Von der klaren Lösung werden auf je einer Serie von drei kleineren Petrischalen von 10 cm Durchmesser mit Nährboden nach v. Drigalski

1) d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 451. 2) Annal. chim. analyt. 1903, 13, 53, 88, 132. 3) Centralbl. f. Bakt. Bd. XXXIII, 285. 4) Analyst 1903, 169; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1057. 5) Ztschr. f. Hyg. u. Infktkr. 1903, B. 32, 317.

und Conradi oder größeren (15 cm) Platten — Original und 2 Verdünnungen — bis zu 0,2 bezw. 0,5 ccm mit dem Spatel ausgestrichen, und die Platten, nachdem sie gut getrocknet sind, bei 37° gehalten. Nach 20 Stunden wird auf typhusverdächtige Kolonien untersucht. Letztere sind weiter zu identifizieren. Eine solche Untersuchung des Wassers auf Typhusbakterien bietet die Vorteile, daß man große Mengen Wasser auf einmal untersuchen kann, daß das Verfahren überall anzuwenden ist, daß die Chancen, Typhusbazillen in einem keimreichen Wasser zu finden, abgesehen von der großen Menge des zur Untersuchung gelangenden Wassers, dadurch sich erheblich verbessern, daß eine große Menge der gewöhnlichen Wasserbakterien zu Grunde geht, die Typhusbazillen aber nicht.

Bacterium coli als Indikator für Fäkalienverunreinigung von Wässern; von J. Petruschky und H. Pusch[1]). Die Ubiquität des Bact. coli, die von verschiedenen Forschern behauptet wird, konnten die Verff. keineswegs bestätigen. Wiederholt fanden sie Wasserproben, die in der ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Menge kein Bact. coli enthielten. In reinen Brunnenwässern war Bact. coli selbst in Mengen von $^3/_4$ l nicht auffindbar. In stark verunreinigten Wässern, namentlich in Flußwässern, wurde Bact. coli stets gefunden; durch quantitative Bestimmung des Coligehaltes konnte ein guter Maßstab für die Fäkalverunreinigung des Wassers gewonnen werden. Eine Vermehrung des Coligehaltes bei längerem Stehen wenig verunreinigter Wässer fand im Eisschrank nicht statt. Die Prüfung kann daher auch bei versandeten Brunnenwässern im Winter einwandfrei vorgenommen werden. Das Verfahren, den Verunreinigungsgrad eines Wassers zu bestimmen, besteht in Anreicherungsversuchen. Gießt man z. B. in einen sterilen Kolben von 200 ccm Fassung 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und 100 ccm Peptonbouillon und stellt das Gemisch mit Wattepfropf versehen 24 Stunden in den Brutschrank, so kann man sicher sein, daß die in dem Wasser enthaltenen thermophilen Bakterien alle anderen überwuchert haben. In reinen Wässern sind thermophile Bakterien meist wenig zahlreich vertreten. Zeigt sich jedoch eine gleichmäßige Trübung, so sind in dem Wasser sicher thermophile Arten vorhanden. Als solche kommen namentlich Bact. coli und Bact. faecalis alcaligenes in Betracht, selten auch der Heubazillus und der Wurzelbazillus. In einigen Wässern fanden die Verff. auch einen bisher noch nicht bekannten Bazillus, den sie Bac. thyphoides liquefaciens nennen, da er sich vom Typhusbazillus — abgesehen von der Serumprobe — nur dadurch unterscheidet, daß er Gelatine verflüssigt. Handelt es sich nun um die Prüfung eines voraussichtlich sehr reinen Wassers, so setzt man zweckmäßig folgende Mengen an: 100 ccm, 10 ccm, 1 ccm, 0,1 ccm, zuletzt natürlich mehr als die gleiche Menge Bouillon. Nach 24 Stunden wird nachgesehen. Zeigen sich die Proben 1 ccm und 0,1 ccm völlig klar, die Proben von 10 ccm aufwärts getrübt, so sagen wir: das Wasser hat den »Thermophilentiter 10«. Dieses braucht noch nicht dem Colititer zu entsprechen. Dieser wird durch Plattenaussaat der beiden trüben Proben festgestellt. Zeigt sich hierbei, daß Bact. coli

1) Ztschr. f. Hyg. u. Infktkr. 1903, Bd. 43, 304.

in 100 ccm noch nachweisbar ist, in 10 ccm nicht mehr, so sagen wir: das Wasser hat den »Colititer 100«. Handelt es sich hingegen um die Untersuchung eines sehr verunreinigten Wassers, so muß zur Verdünnung des Wassers geschritten werden. In solchen Fällen benutzten die Verff. 3 Erlenmeyerkolben, die je 50 ccm sterilen Wassers enthalten. In das erste wurde 0,5 ccm des zu untersuchenden Wassers gegeben und gemischt. Von dieser Verdünnung wurde wiederum 0,5 ccm in das zweite Kölbchen und ebenso von diesem 0,5 ccm in das dritte übertragen. So wurden Verdünnungen erhalten von 1:100 ($1:10^2$), 1:1000 ($1:10^4$) und 1:1000000 ($1:10^6$). Nun wurden in einfache Reagiergläser mit steriler Bouillon folgende Aussaaten gemacht: 1. Von verdünntem Wasser 1 und 0,1 ccm. 2. Von der Verdünnung $1:10^2$ 1 ccm und 0,1 ccm. 3. Von der Verdünnung $1:10^4$ 1 ccm und 0,1 ccm etc. Die Röhrchen kamen 24 Stunden in den Brutschrank und wurden dann beobachtet. Zeigte die Reihe von 1 bis 0,01 ccm diffuse Trübung, so sagten sie: das Wasser hat den Thermophilentiter 0,01. Es wird alsdann Plattenaussaat gemacht und der Colititer bestimmt. Bei den bisherigen Untersuchungen der Verff. hat sich fast ausnahmslos gezeigt, daß bei stark verunreinigten Wässern der Thermophilentiter und der Colititer übereinstimmen. Man kann auf diese Weise vollständige Karten von der Verunreinigung ganzer Flußgebiete aufstellen.

Modifizierte Chlorbestimmung für die Abwässerdesinfektion mittels Chlorkalk; von R. Schultz[1]).

Über die Reduktion der Nitrate durch Abwässer; von Letts, R. F. Blake und J. S. Totton[2]).

Über die Nitrifikation in den Oxydationsbetten; von E. Rolants[3]). Verf. hatte früher schon, bei dem biologischen Wasserreinigungsverfahren, festgestellt, daß Ammoniumsulfat unter den Bedingungen der Oxydationsbetten vollkommen in Salpetersäure überführbar ist, und stellte nun gleiche Versuche für die hauptsächlichsten in Abwässern vorkommenden Stickstoffverbindungen an. Folgende Resultate wurden erhalten: Bis zu einem Gehalt von 0,2 g pro l wird freies Ammoniak vollständig nitrifiziert, bei höherem Gehalt behindert es die Nitrifikation und bei mehr als 0,5 g konnte sie überhaupt nicht mehr erreicht werden. Ammoniaksalze von alkalischer Reaktion, wie Karbonat, nitrifizieren sich schnell, sogar noch bei einem Gehalt von 2 g pro l. Harnstoff und Pepton werden zersetzt, das dabei entstehende Ammoniak wird gut nitrifiziert, während ein Teil des Stickstoffs dieser Oxydation entgeht. Die Untersuchung erstreckte sich nur auf die löslichen Bestandteile.

Über die nitrifizierenden Mikroorganismen der Filterkörper biologischer Abwässerreinigungsanlagen; von Schulz-Schulzenstein[4]). Im Koks der biologischen Filter finden sich als einzige

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 833. 2) Chem. News 1903, 182; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 650. 3) Rev. d. Hygiène 25, 521; d. Biochem. Centralbl. 1903. 4) Mitteil. a. d. kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. etc. Berlin 1903, d. Biochem. Centralbl. 1903.

nitrifizierende Mikroorganismen die Winogradkyschen, welche dem Filter durch das Abwasser selbst zugeführt werden. Während nicht sterilisiertes Abwasser sein Ammoniak unter Bildung von Salpeter- und salpetriger Säure verliert, geschieht dies bei sterilisiertem, ammoniaksalzhaltigem nur nach Impfung mit dem Nitrit- resp. Nitratbildner. Freies Ammoniak vermag der Nitritbildner nicht anzugreifen; es hemmt resp. verhindert sein Wachstum, ebenso wie Temperaturen von 60—65°, 0,5 % Lösungen einiger organischer Säuren, Phenol und käuflicher Chlorkalk.

Über die biologische Reinigung der Abwässer von Kohlehydraten; von E. Rolants[1]). Um zu untersuchen, wie bei dem biologischen Wasserreinigungsverfahren sich die Kohlehydrate verhalten, wurden in Apparaten, welche den aeroben Betten und den Faulbetten nachgebildet sind, Glukose, Saccharose, ferner Dextrine, im Gemisch mit Glukose und für sich, sowie Heudecoct der Bakterienwirkung überlassen. In den aeroben Apparaten wurden alle löslichen Kohlehydrate mehr oder weniger schnell, je nachdem sie einfacher oder komplizierter zusammengesetzt sind, vollständig zu Wasser und Kohlensäure ohne Bildung von Zwischenprodukten abgebaut. Auch bei der anaeroben Fäulnis werden sie vollständig zerstört, wenn man nur dafür sorgt, daß organische Säuren wie Buttersäure nicht in solchen Mengen gebildet werden, daß sie eine antiseptische Wirkung entfalten könnten. Ferner wurde die gegenseitige Beeinflussung der Kohlehydrate und der Ammoniaksalze geprüft, nachdem die Untersuchungen von Winogradski, Omelianski und Dehérain bereits den Einfluß ersterer auf die Nitrifikation ergeben hatten. Es zeigte sich, daß in Abwasser, welches zugleich Ammoniaksalze und Kohlehydrate enthält, Nitrifikation und Denitrifikation neben oder nach einander hergehen können. Die Denitrifikation kann den Betrag der Nitrifikation erreichen oder selbst überschreiten.

Behandlung städtischer Abwässer mit besonderer Berücksichtigung der zu Manchester geübten Methode; von Chs. Dreyfuss[2]).

Zur Reinigung von Molkereiabwässern empfehlen A. Kattein und F. Schoof[3]) das Oxydationsverfahren. Dieses kann auf zweierlei Art ausgeführt werden und zwar einmal durch das »unterbrochene«, zum anderen durch das »dauernde« Verfahren. Zur Ausführung des unterbrochenen Verfahrens verwendet man einen Oxydationskörper, der aus ausgeglühter Verbrennungsschlacke von 3—7 mm Korngröße aufgebaut wird. In diesem verbleiben die Abwässer 4 Stunden. Nach der Entleerung läßt man den Oxydationskörper 2 Stunden leer stehen und beschickt ihn von neuem für 4 Stunden mit den Abwässern. Nach Entfernung dieser zweiten Füllung bleibt er 14 Stunden leer stehen u. s. f. Das dauernde Verfahren, welches vorzuziehen ist, entspricht dem Dunbarschen

1) Rev. d. Hygiène 24, 1057; d. Biochem. Centralbl. 1903, 286.
2) Vortrag, geh. auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. zu Berlin 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 387. 3) Milch-Ztg. 1903, No. 7 u. 8.

Tropfenverfahren. Zu diesem Zwecke wird ein Oxydationskörper verwendet, der aus einer 60 cm hohen Schicht faustgroßer Schlackenstücke besteht. Über diese Schicht kommt eine feinere Deckschicht, um eine gleichmäßige Verteilung der Abwässer zu erzielen. Hierauf gibt man täglich innerhalb 12—14 Stunden etwa $^1/_2$ Kubikmeter Abwasser für den qm Oberfläche. Eine Erhöhung der Abwassermenge veranlaßt eine Stauung. Die Oberfläche der Deckschicht muß kurz, nach der Inbetriebnahme häufiger durchgeharkt werden, wenn man auf eine größere Mengeleistung rechnen will. Weder die Oxydationskörper, noch ihre Abflüsse entwickeln belästigenden Geruch. Werden beide Verfahren unter einander verglichen, so fällt das Urteil zu Gunsten des letzteren aus.

Über Selbstreinigung der Flüsse; von A. J. J. Vandevelde[1].

Quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers. Um die Frage zu entscheiden, ob anorganische Stickstoffverbindungen im Meerwasser so reichlich vorhanden sind, daß sie den Bedarf der Meerpflanzen an stickstoffhaltiger Nahrung befriedigen können, hat Geelmuyden[2]) Versuche angestellt. Die salpetrige Säure bestimmte Verf. auf kolorimetrischem Wege mit Grießschem Reagens (Essigsäure, α-Naphthylamin und Sulfanilsäure) und gibt dazu folgende Anleitung: Es werden Proben (A und B) von dem zu untersuchenden Wasser je 150 ccm abgemessen. Die eine Probe (A) bildet das Wasser direkt. Zur Probe B wird 1 ccm einer Nitritlösung gesetzt, welche 0,01 mg N_2O_3 in 1 ccm enthält. Danach werden zu beiden Proben 5 ccm Eisessig und 1 ccm vom Grießschen Reagens gesetzt. Nach 24stündigem Stehen wird der kolorimetrische Vergleich der Proben vorgenommen. Im Kolorimeter werden gleich viele Einstellungen unter Hebung und Senkung der Flüssigkeitssäule in demjenigen Zylinder, welcher die Probe B enthält, vorgenommen. Insofern die Berechnung eine größere Konzentration als 0,5—0,6 mg N_2O_3 im Liter zeigt, wird das Meerwasser in bekannten Verhältnissen mit destilliertem Wasser verdünnt, bis die Konzentration des Gemisches unter diese Grenze fällt, wonach die Bestimmung wiederholt wird. Nach dieser Methode hat Verf. noch 0,014 mg N_2O_3 im Liter Meerwasser nachgewiesen. Die Salpetersäure bestimmte er mittels einer Reagensflüssigkeit, die 3 g Diphenylamin in 180 ccm konz. Schwefelsäure enthält und mit 5 %iger Salzsäure bis auf 250 ccm verdünnt wurde. Im Kolorimeter ließen sich noch 0,4 mg im Liter Meerwasser nachweisen. Die Ammoniakbestimmung wurde mittels Neßlerschem Reagens in dem durch wiederholtes Destillieren unter Natronlaugezusatz erhaltenen Destillat vorgenommen. Nach des Verf.s Untersuchungen scheinen Ammoniak und organische Ammoniakderivate einen nie fehlenden Bestandteil des Meerwassers auszumachen, während Salpetersäure und salpetrige Säure im nicht verunreinigten Meerwasser nur ausnahmsweise vorkommen.

---

1) Vortrag, geh. auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chem. zu Berlin 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 387. 2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 276.

Beitrag zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase; von E. Ruppin[1]).

Das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel; von H. Ost[2]).

Über sodahaltiges Kesselspeisewasser; von A. E. Leigthon[3]). Sodahaltige Brunnenwasser kommen in der Umgegend von London viel vor. Verf. fand, daß beim Konzentrieren eines solchen Wassers im Kessel Natriumhydroxyd entsteht, wodurch die Kesselwände stark angegriffen werden.

Mineralwasser.

Der Nachweis von destilliertem Wasser in künstlichen Mineralwässern läßt sich nach M. Silber[4]) auf den Gehalt des gewöhnlichen Wassers an Kieselsäure als Unterscheidungsmerkmal stützen. 1 l des zu untersuchenden Wassers wird in Platinschalen eingedampft und die Kieselsäure in üblicher Weise bestimmt. Hierzu bemerkte W. Lohmann[5]), daß durch Filtration des Wassers durch Steingutzylinder sowie durch Zusatz von kieselsäurehaltigen Salzen Kieselsäure ins Mineralwasser gelangen kann. Lohmann schlägt vor, das optische Verhalten des Wassers zu prüfen. Destilliertes Wasser und aus solchem hergestelltes Mineralwasser zeigt in etwa 50—75 cm starker Schicht einen reinen grünlichblauen Farbenton, während gewöhnliches Wasser infolge der gleichmäßig suspendierten mikroskopisch kleinen Eisenteilchen einen deutlich gelben Ton haben soll.

Für die Darstellung von Mineralwässern empfiehlt Idris[6]) das zu verarbeitende Wasser auf 4° C. abzukühlen, da dasselbe alsdann so verhältnismäßig leicht Kohlensäure absorbiert, daß ein Druck von 2 Atmosphären in den Mischzylindern vollkommen zur Fertigstellung des Wassers ausreicht. Das ist ein großer Vorteil für den Fabrikanten, der dadurch noch vermehrt wird, daß ein bei etwa 4° gehaltenes kohlensaures Wasser die Kohlensäure fester hält, als Wasser von gewöhnlicher Temperatur, also »ruhiger« ist und sich viel leichter abziehen läßt. Damit verringert sich auch die Gefahr des Springens der Flaschen beim Abziehen und die fertigen Flaschen enthalten ein in bezug auf Kohlensäuregehalt und Druck ganz gleichmäßiges Wasser.

Zur quantitativen Trennung von Kalk und Magnesia in Mineralwässern auf indirektem Wege; von A. C. Christomanos[7]).

Über das Vorkommen von Argon in dem Gas der Bordeu-Quelle von Luchon und über das Vorkommen von freiem Schwefel in dem Schwefelwasser der Grotte und in den zum Inhalieren dienenden Dämpfen; von Henri Moissan[8]). Das der 44° heißen Bordeu-Quelle von Luchon in nicht gerade reichlicher Menge entströmende Gas besteht zu 1,22 % aus Methan, zu 2,56 % aus Argon und zu 96,22 % aus Stickstoff, es enthält dagegen weder

1) Wissensch. Meeresunters. 1903, 139; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 370. 2) Chem.-Ztg. 1903, 87. 3) Chem. News 1903, 64; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 363. 4) Farmazeft 1903, 691. 5) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 458. 6) d. Pharm. Ztg. 1903, 635. 7) Ztschr. analyt. Chem. 1903, 606. 8) Compt. rend. 135, 1278.

H_2S, noch Kohlensäure, Sauerstoff oder Helium. Der H_2S-Gehalt des Quellwassers ist daher auf die sekundäre Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf das im Wasser gelöste Natriumsulfid zurückzuführen. — Das 59° heiße Wasser der Grotte von Luchon hält eine geringe Menge freien Schwefels in Lösung. Das Gleiche ist der Fall bei den Dämpfen dieses Schwefelwassers, die an Ort und Stelle inhaliert werden.

Über einige Quellen mineralischer Gase; von Ch. Moureu[1]). Eine Untersuchung der den folgenden 5 Pyrenäenquellen — Peyre-Quelle von Ogen, Nehe-Quelle von Dax, Trou des Pauvres-Quelle von Dax, Vieille-Quelle von Eaux-Bonnes, Saint-Augustin-Quelle von Panticosa — entströmenden Gase ergab, daß letztere sämtlich argonhaltig sind. Gefunden wurden neben Stickstoff geringe Mengen von CO_2 und O 0,9, 1,6, 1,2, 1,8 und 1,2 % Argon (in der oben gewählten Reihenfolge). In dem Gas der Vieille-Quelle fand Deslandres außerdem eine gewisse Menge Helium; ferner zeigte das Spektrum des dieser Quelle entströmenden Gases Linien, die weder dem Argon, noch dem Helium angehören.

Über die heißen Quellen von Furnas auf der Insel Sao Miguel (Azoren); von L. Bernegau[2]).

Luft.

Über Messung und Abwehr von Luftstaub; von C. Stich[3]).

Zur Methodik der Gasanalyse; von A. Samojloff und A. Judin[4]). Verff. beschrieben eine bequeme Methode zur Bestimmung der Kohlensäure und des Sauerstoffs in der ausgeatmeten Luft; dieselbe ist im wesentlichen eine Modifikation des Bunsenschen Verfahrens und gibt schnell und sicher gute Resultate.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft hatte Walker[5]) eine Methode empfohlen, die folgendermaßen ausgeführt wird: In einem bestimmten Volumen Luft, gewöhnlich 1—2 Liter, gibt man eine abgemessene Menge Barytlösung von bekanntem Gehalt, filtriert nach beendeter Absorption unter vermindertem Drucke durch Asbest in einen Überschuß von Salzsäure von bekanntem Gehalt und titriert mit Barytlösung zurück. Nach A. G. Woodmann[6]) verwendet man zweckmäßig annähernd $^1/_{100}$ N.-Barytlauge und zur Trennung der überschüssigen Lauge von dem gebildeten Baryumkarbonat mit Baumwolle beschickte Goochtiegel.

Bemerkungen zur Analyse der atmosphärischen Luft; von O. Rebuffat[7]). Verf. beschrieb Modifikationen an den üblichen Apparaten zur Analyse der Luft und für die Bestimmung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in derselben. Zur Ermittelung der den Geruch verursachenden Kloakenbestandteile empfiehlt Verf. den damit beladenen Luftstrom durch Paraffinöl zu leiten, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff nicht gebunden werden, dagegen die übrigen Riechstoffe. Die Menge der letzteren wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Titration mit $^1/_{100}$ Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft; von

1) Compt. rend. 135, 1335. 2) Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Kassel 1903; Apoth.-Ztg. 1903, 681. 3) Pharm. Ztg. 1903, 816. 4) Le Physiol. Russe Vol. II, 1900—1902, 171. 5) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 1110. 6) Ebenda 1903, 150. 7) Gaz. chim. Ital. 1902, 153.

Spitta[1]). Verf. hat eine neue Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft ausgearbeitet. Er füllt eine etwa 10 Liter fassende Flasche durch Saugen mit der zu untersuchenden Luft. Gleichzeitig wird eine eben so große Kontrollflasche mit derselben Luft gefüllt. In der ersten Flasche befindet sich eine Vorrichtung zur Oxydation des vorhandenen Kohlenoxyds. Das Wesentliche an derselben ist ein mit Palladium überzogener Silberzylinder von 80 mm Länge und 16 mm Durchmesser. Durch eine elektrische Heizvorrichtung wird derselbe auf etwa 160° erwärmt. Bei dieser Temperatur verbrennt von den in Betracht kommenden brennbaren Gasen im wesentlichen nur CO zu CO_2. Die Verbrennung wird dadurch gefördert, daß etwa 20 cm^3 Wasserstoff in die Flasche eingebracht werden. Die gebildete Kohlensäure wird durch Barytwasser absorbirt und in der üblichen Weise titrimetrisch bestimmt. Die gleiche Titrirung in der Kontrollflasche ergibt die Menge der vorher in der Luft gewesenen Kohlensäure. Die Versuche mit gemessenen CO-Mengen ergaben recht befriedigende Resultate. Die Oxydation ist in $1^1/_2$—2 Stunden vollendet. Verf. hat die Methode benutzt, um die Verunreinigung der Luft durch die Verbrennungsprodukte des Auerbrenners, der Petroleumlampe und des Tabaks beim Rauchen zu bestimmen. Während die Petroleumlampe kaum Spuren von CO lieferte, waren nach mehrstündigem Brennen der Auerlampe der Luft 442 resp. 507 ccm CO zugemengt. Die Lampe lieferte im Mittel pro Stunde 190 ccm des Gases. Nach Rauchen von zwei Zigarren enthielt die Luft 842 ccm CO.

Zur Bestimmung von Formaldehyd in der Luft kann man sich nach G. Romijn und J. A. Voorthuis[2]) mit Vorteil des Neßlerschen Reagens bedienen, welches auf Formaldehyd in alkalischer Lösung im Sinne folgender Gleichung einwirkt: $HgJ_2 . 2KJ + CH_2O + 3KOH = Hg + 4KJ + HCO_2K + 2H_2O$. Man bringt die alkalische Jodquecksilberjodkaliumlösung in eine Kyllsche Zelle, leitet die zu untersuchende Luft in ziemlich raschem Strom durch, fügt eine Lösung von Jod in KJ von bekanntem Gehalt hinzu und schüttelt, bis der zuvor gebildete Niederschlag nahezu vollkommen wieder in Lösung gegangen ist; alsdann gießt man die Gesamtflüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben, säuert an und bestimmt das noch überschüssig vorhandene Jod durch Titration; die Differenz im Gehalt an freiem Jod gibt an, wieviel Formaldehyd in der untersuchten Luftmenge enthalten war.

Über einen neuen organischen Dampf in der Atmosphäre; von H. Henriet[3]). Wie Verf. vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Levy nachgewiesen hat, werden bei der Bestimmung der Kohlensäure der Luft verschiedene Resultate erhalten, je nachdem, ob die Luft einfach durch ein Alkali geleitet wird oder mit demselben längere Zeit in Berührung bleibt. Um nun zu erfahren, welcher Körper die nachträgliche Bildung von Kohlensäure im letzteren Fall verursacht, hat Verf. Luft, die zuvor durch Glaswolle filtriert war, mit Wasserdampf gemischt, letzteren darauf kondensiert und hierbei eine wässerige Flüssigkeit erhalten, die Silbernitrat, und nach weiterem Konzentrieren auch Quecksilberchlorid, Goldsalze und alkalische Permanganatlösung in der Siedehitze reduzierte. Dagegen blieb die Silbernitratreaktion aus, wenn das kondensierte Wasser vorher mit H_2SO_4 eingedampft

1) Arch. f. Hygiene 1903, 284; d. Biochem. Centralbl. 1903, 429.
2) Pharm. Weekbl. 1903, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1903, 372.
3) Compt. rend. 135, 101.

worden war. Das Gesamtbild dieser Reaktion weist eindeutig auf Ameisensäure hin, und zwar muß die Säure, wie die weitere Untersuchung ergab, als monosubstituiertes Amid HCO . NHR in der Luft vorhanden sein. Über die Natur dieses Amids hofft Verfasser durch das Studium des Platindoppelsalzes nähere Aufschlüsse zu erlangen.

Gebrauchsgegenstände.

Über den Nachweis von Harz in Fetten und besonders in Seifen; von M. Malacarne[1]). Verf. empfiehlt auf die Harze direkt die Liebermannsche Reaktion anzuwenden. Bekanntlich nimmt die Acetanhydridlösung von Harz und seinen Säuren eine intensive Violettfärbung an, wenn man zu dieser Lösung vorsichtig einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure fügt. (Empfindlichkeitsgrenze 0,001 g Harz). Bei Seife führt man die Untersuchung mit dem Gemisch der Säuren aus. Bei Wollfett, das zwar zu Seifen kaum verwendet wird, würde allerdings der Cholesteringehalt störend wirken. Man befreit die Fettsäuren durch 4—5 maliges Waschen mit siedendem Wasser von jeder Spur von Farbstoff, löst die reinen trockenen Fettsäuren (2—3 g) in Acetanhydrid (15—20 ccm) unter gelindem Erwärmen, kühlt ab, filtriert und fügt zu dem Filtrat zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Verf. beschrieb auch das Verhalten der verschiedenen Fettsäuren in Acetanhydrid gegen Schwefelsäure und die dadurch bedingte Empfindlichkeitsgrenze beim Nachweis von Harz in den aus der Seife enthaltenen Säuren. Am störendsten bezüglich der Liebermannschen Reaktion erwies sich Oleïn.

Zusammensetzung einiger Waschmittel; von Hinterskirch und Kraft[2]). Minlossches Waschpulver: Wasser 38,00 %, Soda 53,50 %, Seife 2,65 %, Wasserglas 4,55 %, Rest (Verunreinigungen) 1,30 %. Luhns Waschektrakt: Wasser 34,50 %, Soda 25,33 %, Seife 39,40 %, Rest (Kochsalz, Kieselsäure) 0,77 %. Henkels Bleichsoda: Wasser 36,16 %, Soda 40,22 %, Wasserglas 23,14 %, Rest (Seife?) 0,38 %. Grossers Waschstein: Wasser 54,00 %, Soda 38,21 %, Borax 6,61 %, Wasserglas 1,70 %. Es sind demnach alles Gemische von etwas Seife, Soda, Wasserglas und Borax, welche das Publikum sich am zweckmäßigsten und zu billigerem Preise selbst herstellt oder doch aus dem Handel verhältnismäßig billig beziehen kann.

Für die Untersuchung von Bienenwachs gab Berg[3]) folgende Winke: Häufig ist der sogenannte »Abgang«, d. h. der Gehalt an Schmutz u.s.w. festzustellen. Da diese Prüfung sich mehr der Praxis anbequemen muß, als daß sie analytische Genauigkeit zu besitzen braucht, so werden 50 bis 100 g der Probe unter stetem Umrühren in einer geräumigen Porzellanschale 10 Minuten lang mit dem zehnten Teile verdünnter Schwefel- oder Oxalsäure (1 : 10) gekocht. Dann läßt man dieses in Ruhe erkalten und schabt den

---

1) Giornal. Farm. Chim. 1903, 193; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I. 430. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 499. 3) Chem.-Ztg. 1903, 752.

anhaftenden Schmutz von der Unterseite des Kuchens ab. Der Kuchen wird mit Fließpapier abgetrocknet, im Exsiccator einige Stunden belassen, und gewogen. Die Hauptbestimmung bei der Untersuchung des Wachses ist die von Hüblsche Probe. Zu diesem Zwecke werden 4 g der klargeschmolzenen Probe mit 80 ccm 96 %ig. Alkohol auf dem Drahtnetze einige Minuten gekocht, sodaß sich die Alkoholdämpfe in den unteren zwei Dritteln eines im Korke steckenden 1½ m langen Kühlrohrs kondensieren. Dann wird mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge schnell und genau titriert, ehe sich die Flüssigkeit abkühlen kann, da erneutes Anwärmen nicht angängig ist. Dann ergänzt man den Laugezusatz auf 30 ccm und kocht mindestens 4 Stunden, bei asiatischen Wachsen sogar 8 Stunden und titriert dann mit Halbnormal-Salzsäure zurück. Von großem Werte ist weiter die Buchnersche Zahl, bei der man aber nach dem Auffüllen mit Spiritus die Probe mindestens 12 Stunden stehen lassen muß, um nicht 20 bis 30 % zu hohe Zahlen zu erhalten. Unter Umständen kommt auch eine Bestimmung der Jodzahl in Frage, bei der man 0,75 g Wachs in 40 ccm Chloroform löst und 25 ccm Jodlösung zusetzt und das Gemisch mindestens 12 Stunden nicht unter 20° C. stehen läßt. Die Refraktion ist eine gute Vorprobe. Die Marpmannsche Methode der Lösung in Pfefferminzöl hält Verf. für umständlich und unnötig, da man nach seinen Erfahrungen das Refraktometer ruhig auf 80° C. erwärmen kann. Zur Schmelzpunktbestimmung verwendet Verf. die Tropfmethode. Schwierig ist die Unterscheidung, ob einem Wachse Paraffin oder Ceresin zugesetzt worden ist. Man muß dann die Kohlenwasserstoffe abscheiden und den Schmelzpunkt bestimmen. Schmilzt man die isolierten Kohlenwasserstoffe mit dem gleichen Gewichte reinen Wachses zusammen und gießt sie zu einer Scheibe, so entstehen bei Ceresingehalt auf der Oberfläche netzartige Erhöhungen. Diese dürfen aber nicht mit den mehr oder minder abgerundeten vertieften Zeichnungen verwechselt werden, die zu hoch erhitztes Wachs zeigt. Mit Paraffin versetztes Wachs hat glänzende Schnittflächen und riecht beim Erhitzen nach Petroleum, ceresinhaltiges Wachs hat rauhe Schnittflächen und wird beim Kneten weiß und bröckelig. Am schwierigsten nachzuweisen sind ganz geringe Zusätze von Stearin. Am leichtesten sind Fälschungen mit Kolophonium nachzuweisen. Zum Nachweis von Neutralfetten hat man die von Hüblsche Probe und den Nachweis von Glyzerin. Dazu wird die Lösung der von Hüblschen Probe angesäuert, die Wachssäuren entfernt, die Lauge neutralisiert, stark konzentriert, mit Kaliumbisulfat versetzt und bis zur Bildung weißer Dämpfe ersitzt. Gewöhnlich treten vorher schon Akroleïndämpfe auf. Hält man in diese einen mit Nitroprussidnatrium und Piperidin angefeuchteten Porzellandeckel, so wird er blau gefärbt. Die Isolierung des Glyzerins nach Benedikt-Ulzer gelingt nur bei größeren Mengen. Zur quantitativen Bestimmung dient die Oxydation nach Benedikt-Zsigmondy. Hierbei muß man vor dem Kochen die Flüssigkeit stark mit Salzsäure ansäuern zur Vertreibung der schwef-

ligen Säure. Der Nachweis von Carnaubawachs gelingt durch Erhitzen auf dem Platinbleche bis zur Dampfentwickelung, wobei der eigentümliche Geruch dieser Wachsart auftritt. Außerdem wird der Schmelzpunkt außerordentlich erhöht. Das Allensche Verfahren ist nicht brauchbar. Italienisches Wachs zeigt fast durchweg höhere Säurezahlen und einen Blumengeruch, und ist ziemlich weich. Noch weicher ist das afrikanische, das auch hohe Säurezahl und einen muffigen Geruch besitzt. Amerikanisches Wachs hat helle Farbe, starken angenehmen Geruch, niedrige Säurezahl und hohe Esterzahl und ist leicht bleichbar. Eigentümlich sind ost- und südasiatische Wachse. Sie zeichnen sich durch außerordentlich niedrige Säurezahl bei entsprechend höherer Esterzahl aus, sodaß die Verseifungszahl normal ist. Sie sind weich und zäh und erregen in Mischungen häufig den Verdacht einer Verfälschung mit Neutralfett. Hummelwachs ist schwarz, klebrig und von unangenehmem Geruch. Es hat niedrige Säure-, Ester- und Verseifungszahl und hohe Buchnersche Zahl, Jodzahl und Refraktion. Es ist nur mit starker Chromsäurelösung einigermaßen bleichbar. In einer Tabelle sind die vom Verfasser beobachteten höchsten und niedrigsten Werte angegeben.

Zur Untersuchung von Bienenwachs; von K. Dieterich[1]. Verf. wies darauf hin, daß die Angaben Bergs (s. oben) seine früheren Angaben bestätigten, namentlich in Bezug auf die Schwerlöslichkeit von Bienenwachs in Chloroform und besonders darauf, daß mit Ceresin, Paraffin und Carnaubawachs verfälschte Wachse in Chloroform überhaupt nicht ganz löslich seien, was man als charakteristisches Merkmal betrachten könne. Nicht einverstanden ist Verf. mit der Behauptung Bergs, daß man bei der Jodzahlbestimmung mindestens 12 Stunden stehen lassen müsse, da er fast dieselben Jodzahlen in kürzerer Zeitdauer gefunden hat. Bei der Storchschen Reaktion auf Kolophonium müsse man die Abscheidung des Wachses aus dem Essigsäureanhydrid abwarten, da sonst die Färbung durch Schwarzwerden verdeckt werde.

Zur Untersuchung von reinem Bienenwachs machte G. Heyl[2] folgende Angaben: Schmelzpunkt 64°, Spezifisches Gewicht bei 15° 0,9629. Die Säurezahl ergab 16,76; 17,06 und 16,88 oder im Mittel 16,90, während D. A.-B. IV 18,53—24,15 verlangt. — Die Esterzahl wurde gefunden zu 68,22, 68,83 und 68,10 oder im Mittel 68,38; auch diese Zahl blieb demnach hinter den Angaben des Arzneibuches zurück. Als Verseifungszahl wurde im Mittel von 3 Bestimmungen 85,29 und als Jodzahl im Mittel von 2 Bestimmungen 10,40 erhalten.

Die Prüfung des Wachses auf Ceresin und Paraffin hat A. v. d. Haar[3]) auf folgende Weise vorgenommen: 14 g Wachs wurden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und nach vollkommener Verseifung der überschüssige Alkohol durch Erwärmen

1) Chem.-Ztg. 1903, 808. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1902, 68.
3) Pharm. Weekbl. 1903, Nr. 15; d. Pharm. Ztg. 1903, 446.

verjagt. Die rohe Seife wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung kaltgestellt. Dabei scheidet sich alles nicht Verseifbare (Myricylalkohol, die Kohlenwasserstoffe des Wachses und das Ceresin oder Paraffin) als feste Masse ab, die mehrmals mit Wasser aufgekocht wurde, um alle noch eingeschlossene Seife in Lösung zu bringen. Die nach dem Erkalten des Wassers wieder gesammelte unverseifbare Masse wurde nun 2½ Stunden lang am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid gekocht. Dann fügt man noch soviel Essigsäure hinzu, daß das gebildete Myricylacetat nicht wieder ausfallen kann, und erhält schließlich nach dem Erkalten die Kohlenwasserstoffe als feste, auf der Essigsäure schwimmende Masse. Diese wird abgenommen und eine Stunde lang auf 110° erhitzt, wonach alle Essigsäure verdampft ist. Darauf erhitzt man die Masse 2½ Stunden mit 20 ccm Schwefelsäure auf dem Dampfbade, um etwa noch eingeschlossenen Myricylalkohol zu zerstören (zu verkohlen), und läßt wieder erkalten. Durch mehrmaliges Schmelzen in Wasser wird das Paraffin von anhängender Schwefelsäure befreit, dann bei 110° getrocknet. Man kann schließlich die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe, um sie von etwa vorhandenen Kohlepartikelchen zu befreien, noch filtrieren. Auf diese Weise fand Verf. in einem Wachs, welches schon durch sein spezifisches Gewicht (0,934) auf Grund der seinerzeit von Dieterich aufgestellten Tabelle als mit Ceresin verfälscht erschien, ca. 45% Ceresin bezw. Paraffin. Gleichzeitig hat Verf. die Angaben von Schwalb und Kraft nachgeprüft und gefunden, daß auch durchaus reines Bienenwachs ± 5% Kohlenwasserstoffe enthält. Diese Kohlenwasserstoffe werden aber bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° verkohlt, während die Paraffine erst bei 160° anfangen, teilweise zu verkohlen.

Über portugiesisches Bienenwachs; von H. Mastbaum[1]).

Zwei Proben *Wachs aus Deutsch-Ostafrika* untersuchten G. Fendler und Thaysen[2]). Die eine Probe war von schmutzig gelber etwas ins Grünliche spielender Farbe; nach dem Filtrieren war es graugelb mit körnigem Bruch. Der charakteristische Honiggeruch war sehr schwach. Das spezifische Gewicht betrug 0,9645 bei 15° C.; Schmelzpunkt 62,5° C., Erstarrungspunkt 62° C., Säurezahl (heiß) 17,48, Verseifungszahl (heiß) 89,80, Esterzahl 72,32, Hübl'sche Verhältniszahl 4,1, Jodzahl 7,50. Die andere Probe war von schön gelber Farbe und zeigte im übrigen dieselben Eigenschaften. Das spezifische Gewicht betrug 0,9489, Schmelzpunkt 62,2° C., Erstarrungspunkt 61,5°, Säurezahl (heiß) 18,20, Verseifungszahl (heiß) 84,36, Esterzahl 66,16, Hübl'sche Verhältniszahl 3,6, Jodzahl 6,10. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen und umkristallisierten Cerotinsäure lag bei beiden Proben bei 78—79° C.

Die Prüfung von Leuchtpetroleum mittels der sog. Natronprobe; von Holde[3]). Die zur Prüfung des Raffinationsgrades von Petro-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 647. 2) Apoth.-Ztg. 1903, 378. 3) Mitt. Königl. techn. Versuchsanst. Berlin 1903, 52; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 433.

leum dienende Natronprobe beruht darauf, daß Verunreinigungen von Naphtasäuren und naphtasauren Salzen aus dem Petroleum durch wässrige Natronlauge von 2° Bé ausgezogen werden, und daß in diesem Auszug bei Gegenwart jener Verunreinigung auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine der Stärke der ersteren entsprechende Trübung entsteht. Nach Verf. hat diese Probe nur bedingten Wert. Auch die Naphta-Produktionsgesellschaft Gebr. Nobel mißt der Probe geringe Bedeutung bei; sie erblickt lediglich in der Bestimmung des Aschengehaltes des Petroleums eine wichtige Beziehung zu seiner Verwendungsfähigkeit als Leuchtöl und gibt als höchste zulässige Grenzzahl für den Aschengehalt 20 mg in 1 l. Petroleum an. Sehr schädlich soll ein Gehalt an Magnesiumasche wirken, weil diese die Aufsaugefähigkeit des Dochtes besonders stark beeinträchtigt.

Der Säuregehalt gefärbter Mineralöle; von J. Marcusson [1]). In Mineralölen, die künstlich rot gefärbt sind, ist die Säurebestimmung durch Titration in der üblichen Weise nicht durchführbar. Ist der Farbstoff in Salzsäure löslich, so kann er durch Ausschütteln mit solcher entfernt werden. Ist dies aber nicht der Fall, so ist einer der folgenden Wege einzuschlagen: 1. Das Öl wird mit Zinn und Salzsäure eventl. unter Erwärmen behandelt und dadurch der Farbstoff zur Leukobase bezw. zu farblosen Spaltungsprodukten reduziert. Das ungefärbt erscheinende Öl wird jetzt mit Petroläther aufgenommen, von der Mineralsäure durch Auswaschen mit Wasser befreit und titriert. 2. Eine Petrolätherlösung des Öles wird mit einer gemessenen Menge alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge (50 %iger Alkohol) stark durchgeschüttelt. Dann wird ohne vorheriges Abtrennen der Laugenschicht, bei Gegenwart von Phenolphtaleïn, mit Salzsäure bis zur Entfärbung dieser Schicht titriert. Aus dem Verbrauch der Salzsäure läßt sich alsdann berechnen, wieviel Lauge zum Binden der Säure des Öles erforderlich ist. Zur Vermeidung von Fehlern wende man bei beiden Verfahren 50—100 ccm Öl an. Liegen in Alkohol nicht sehr leicht lösliche Farbstoffe vor, so kommt bisweilen durch Ausschütteln des Öles in der Wärme mit 80 %igem Alkohol, in dem die Säuren sich lösen, und Titrieren der nicht oder nur schwach gefärbten Lösung zum Ziele. Auf freie Mineralsäuren kann man in allen Fällen in üblicher Weise durch Versetzen eines wäßrigen Auszuges mit Methylorange prüfen.

Die Zusammensetzung der Öllacke und die Beurteilung des praktischen Wertes derselben; von A. Heupel [2]).

Schmelzpunktbestimmung bei Asphalt und Pech. Die Schmelzpunktbestimmungen von Asphalt, Pech, Kolophonium und ähnlichen hochschmelzenden Stoffen fallen, nach der gewöhnlichen Methode in der Kapillare ausgeführt, ungenau aus. Für die Technik ist

---

1) Mitt. Königl. techn. Versuchsanst. Berlin 1903, 51; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1904, I, 438. 2) Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1903, 125; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 429.

daher das von Kraemer und Sarnow[1]) beschriebene Verfahren zu empfehlen. In einem Blechgefäß, das in ein Ölbad eintaucht, schmilzt man soviel Pech, daß die den flachen Boden des Gefäßes bedeckende Schicht ungefähr 10 mm beträgt. Eine beiderseits offene, 6 bis 7 mm weite und 10 cm lange Glasröhre taucht man alsdann in das Pech ein, hebt, indem man oben das Röhrchen mit dem Finger schließt, diese heraus und läßt in wagerechter Lage erstarren. Auf das erhärtete Pech gibt man 5 g metallisches Quecksilber und hängt das Röhrchen nun zur Ausführung der Bestimmung in ein Blechglas mit gesättigter Kochsalzlösung, in welchem außerdem in gleicher Höhe mit dem Pech die Kugel des Thermometers eingestellt wird. Dieses Becherglas wird in ein zweites, am besten mit Paraffin beschicktes, eingehangen und nunmehr langsam angeheizt. Die Temperatur, die man in dem Augenblick, wo das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, abliest, ist der Schmelzpunkt, bezw. der Erweichungspunkt. Zur Kolophonium- und zur Asphaltuntersuchung erscheint dieses Verfahren wohl geeignet.

Zur Bestimmung von weichem Asphaltpech in dunklen Mineralcylinderölen; von Holde[2]).

Über den Ursprung der natürlichen Färbung der Schmetterlingsseide von D. Levrat und A. Conte[3]). Auf Grund der Untersuchungen von Alessandrini, Joly, R. Dubois und L. Blanc hat man bisher angenommen, daß ein im Darm befindlicher Farbstoff nicht bis zur Seide gelangen kann, daß also die gelb und grün spinnenden Seidenraupen den Farbstoff selbst erzeugen. Es fragt sich nun, ob dieses Unvermögen, bis zum Seidenbehälter durchzudringen, allen Farbstoffen in gleicher Stärke zukommt. Um diese Frage zu entscheiden, haben die Verfasser eine wilde Seidenraupe, Attacus Orizaba, und eine zahme Raupe, Bombyx Mori, und zwar von letzterer sowohl die gelb spinnende französische, als auch die weiß spinnende chinesische Rasse mit Ligusterblättern gefüttert, die mit Lösungen von Neutralrot (Toluylenrot), Methylenblau BX und Pikrinsäure bestrichen worden war. Das Toluylenrot wurde von der Attacus Orizaba und den beiden Bombix Mori mehr oder weniger rasch aufgenommen, wobei die Weißspinner eine rosafarbene, die Gelbspinner eine orangegelbe Seide erzeugten. Methylenblau BX wurde dagegen nur schwierig aufgenommen unter gleichzeitiger Abnahme der Seideproduktion. Die Seide war schwach bläulich gefärbt. Die Pikrinsäure wurde gänzlich verschmäht und infolgedessen eine weiße Seide erzeugt. Ein Farbstoff kann also dennoch vom Verdauungskanal durch Vermittelung des Blutes zur Seide gelangen und der Ursprung der natürlichen Farbe der Seide ist demnach im Blattfarbstoff zu suchen. Die Annahme, daß das Tier den Farbstoff selbst erzeugt, ist also unrichtig.

Verfälschung von Rohseide mit Fett; von R. Gnehm[4]). Verf.

---

1) Bayr. Industrie- u. Gewerbebl. 1903, 217. 2) Mitt. Königl. techn. Versuchsanst. Berlin 1903, 57; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 434. 3) Compt. rend. 135, 700. 4) Färber.-Ztg. 1903, 69.

beobachtete Rohseiden mit abnorm hohem Fettgehalt. In 20 Proben Japan-Trame fanden sich Fettgehalte von 2—8,5 %, während der normale Fettgehalt der Rohseide 0,036—0,06 beträgt. Zur Fettbestimmung kann man direkt mit Äther oder Benzol ausziehen.

Über Fleckenbildung auf Seidenstoffen. In der Seidenfärberei beobachtete man ein Auftreten von Flecken beim Lagern der fertig gefärbten Stoffe, ohne die Ursache der Fleckenbildung ermitteln zu können. Die Stoffe waren an den fleckigen Stellen vollständig verdorben und zerrissen bei der geringsten Inanspruchnahme. P. Sisley[1]) bemerkte zufällig, daß der menschliche Schweiß auf einer aus schottischem Surah hergestellten Bluse Flecken der gleichen Art hervorgerufen hatte. Versuche ergaben, daß von den Bestandteilen des Schweißes das Kochsalz die schädliche Wirkung ausübt. Es gelang ferner in allen zur Untersuchung gelangten fleckigen Stoffen Kochsalz nachzuweisen. Es konnte ferner festgestellt werden, daß die Flecke da vorkamen, wo ein Faden gerissen und zusammengebunden, also mit Fingern angefaßt war. Die Flecken entstanden besonders im Sommer, wenn die Arbeiter feuchte Hände hatten. Verf. hat nun die Art der Wirkung verschieden starker Salzlösungen auf Seidenfaser bestimmt. Die Grenze der Einwirkung liegt bei 0,2 % vom Gewicht des Gewebes, bei 0,5 % ist die Veränderung nach einem Jahre vollkommen, bei 1 % tritt sie nach 2 Monaten auf, bei 2 und 5 % ist sie nach 7 Tagen schon erkennbar und nach 1—2 Monaten vollständig. Mit Metallverbindungen beschwerte Seide wird schneller durch Salz zerstört als unbeschwerte Seide. Ähnlich dem Chlornatrium wirken auch andere Chlorverbindungen, wie die der Alkalien und Erdalkalien etc. Die Zerstörung erfolgt nur bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit.

Neue Methode der quantitativen Bestimmung von Seidenchargen; von H. Zell[2]). 1—2 g der Probe werden zuerst 5 Minuten lang mit Wasser von 80—100°, dann in einem kupfernen Gefäß 15—20 Minuten bei 50—60° mit 1,5 %iger Flußsäure behandelt. Darauf wird ausgewunden, zwischen Fließpapier möglichst gut ausgepreßt, 15 Minuten mit 5 %iger Salzsäure bei 50—60° behandelt, mit Wasser gut durchgespült und eine Stunde lang mit 2,5—3 %iger Seifenlösung gekocht. Schließlich wird 15 Minuten mit heißer Sodalösung von 1° Bé. behandelt, mit heißem Wasser gut durchgespült, getrocknet und die nun reines Fibroïn darstellende Seide gewogen. Für gerbstoffhaltige Seide ist das Verfahren nicht verwendbar; bei solcher ist wie bisher die Stickstoffbestimmung auszuführen, die indessen durch vorherige Behandlung der Seide mit Flußsäure wesentlich erleichtert wird. Durch das Flußsäureverfahren läßt sich ferner das Verhältnis des Sericins zum Fibroïn oder zur Rohseide bestimmen und damit feststellen, ob eine Probe »écru«, »mi-cuit« oder »cuit« ist. Die Seide wird hierzu nach der Behandlung mit Salzsäure mit Wasser gut ausgewaschen, bei 105°

---

1) Ztschr. f. Farben- u. Textil-Chem. 1902, 544. 2) Ebenda 239; d. Ztchr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1147.

getrocknet und gewogen, worauf dann erst die Behandlung mit Seifenlösung und Soda u. s. w. folgt und nochmals gewogen wird. Die Gewichtsdifferenz bildet das Sericin.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Zinn-Phosphat-Silikat-Charge auf Seide; von R. Gnehm[1]). Verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur die anorganischen Betandteile von zinn-phosphat-silikat-beschwerter Seide ab, ohne die Faser anzugreifen. Etwa 2 g der Probe von bekanntem Feuchtigkeitsgehalt werden in einer Platinschale mit 100 ccm 5-%iger wäßriger Kieselfluorwasserstoffsäure eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und mehrfachem Bewegen behandelt; dann wird die Säure abgegossen und die Operation wiederholt. Dann wird die Seide siebenmal mit je 150 ccm Wasser ausgewaschen und in einem tarierten, verschließbaren Wägeglase bei 95—105° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. Die Gewichtsdifferenz vor und nach der Behandlung entspricht der in der Probe enthaltenen Chargenmenge. Weitere von R. Gnehm und G. Weber angestellte Versuche ergaben, daß 5%ige Kieselfluorwasserstoffsäure und 2%ige Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer Stunde weder Rohseide noch Souple oder Organtine erheblich angreifen. Der Gewichtsverlust beträgt im Höchstfalle noch nicht 1% und kann bei der Chargenbestimmung vernachlässigt werden.

Untersuchung künstlicher Seide. Zur Prüfung von Geweben auf Beimengung künstlicher Seide empfiehlt M. Duyk[2]) zunächst einige Fäden mit 5%iger Natronlauge, der etwas Natriumhypochlorit zugesetzt ist, bei gewöhnlicher Temperatur zu entfärben und darauf mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln. Mit den teilweise vollständig entfärbten und getrockneten Fäden werden nun folgende Versuche angestellt: Verbrennung: Natürliche Seide, gelatinierte Seide und Wolle brennen schwer und entwickeln dabei den charakteristischen Geruch von verbranntem Horn. Die Cellulose-Seide brennt dagegen leicht und ohne einen anderen Geruch als den von verbrannter Baumwolle zu entwickeln. Einwirkung von 2%iger Natronlauge: Die natürliche Seide, Wolle und Haare lösen sich beim Kochen in der Lauge auf, während die Cellulose-Seide widersteht. Einwirkung von konzentrierter Natronlauge (spez. Gew. 1,33): Die Cellulose-Seide wird stark angegriffen; sie quillt auf und bildet beim Verdünnen mit Wasser eine gelatinöse Masse. Einwirkung von Salpetersäure: Konzentrierte Säure färbt die Gewebe animalischen Ursprungs gelb (Xanthoproteïnreaktion), Cellulose-Seide und andere pflanzliche Fasern bleiben ungefärbt. Millons Reagens färbt die natürliche Seide dunkelrot, Wolle gelblich schwarzrot, verändert aber nicht das Aussehen von Cellulose-Seide. Ammoniakalische Nickeloxydullösung löst schon bei gewöhnlicher

---

1) Ztschr. f. Farben- und Textil-Chem. 1903, 209; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1147. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 488; d. Pharm. Centralh. 1904, 118.

Temperatur die natürliche Seide vollständig auf, sie ist dagegen ohne Einwirkung auf die übrigen Gewebe animalischer wie vegetabilischer Natur, mithin auch auf die künstliche Seide. (Das Reagens wird folgendermaßen bereitet: Man löst 1 Teil Nickelkarbonat in 6 Teilen Ammoniakflüssigkeit und fügt dann 6 Teile Wasser hinzu.) Konzentrierte Schwefelsäure löst künstliche Seide auf. Weiterhin geben die mikrochemischen Versuche einen klaren Aufschluß: Jodwasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, färbt Cellulose-Seide blau, natürliche Seide nimmt nur eine gelbe Farbe an. Kupferoxyd-Ammoniak löst fast augenblicklich die Cellulose-Seide auf, läßt dagegen die natürliche Seide unversehrt. Zur quantitativen Bestimmung der natürlichen Seide kann man sich, wenn künstliche und natürliche Seide vorliegt, ammoniakalischer Nickeloxydulkarbonatlösung bedienen, welche nur die natürliche Säure auflöst (Differenzbestimmung), oder man behandelt das Gewebe mit kochender 2 %iger Natronlauge (siehe oben).

Zur Erkennung von mercerisierter Baumwolle empfiehlt Lange[1]) folgendes Reagens: Eine kalt gesättigte Chlorzinklösung wird mit etwas Jodkaliumlösung vermischt und mit Jod im Überschuß versetzt, sodaß die Lösung mit Jod gesättigt ist. Beispielsweise werden 30 T. Chlorzink, 5 T. Jodkalium und 1 T. Jod in 24 T. Wasser gelöst. Gefärbte Baumwolle wird vorher mit Chlorkalk oder sonst in geeigneter Weise durch Reduktion u. s. w. von der Farbe befreit. Bei hellen Farben kann die Reaktion häufig auch direkt vorgenommen werden. Von der zu prüfenden Baumwolle wird ein Teil in Wasser eingelegt, ein anderer Teil 3 Minuten lang mit dem Reagens behandelt und dann ausgewaschen. Durch Vergleich der beiden Proben ist die Reaktion schärfer zu erkennen. Mercerisierte Baumwolle wird blau gefärbt, während nicht mercerisierte die Farbe beim Auswaschen vollständig wieder verliert.

Nachweis von Antimon auf der Faser; von W. Kielbasinski[2]). Ob Farbe mit Tannin oder Antimon auf der Faser befestigt ist, weist man am besten auf folgende Weise nach: Man befeuchtet die Asche der Probe auf dem Platinblech mit Salzsäure und setzt etwas Zinkstaub zu, wobei bei Anwesenheit von Antimon ein schwarzer Antimonfleck auf dem Platin erscheint. Nach dem Abwaschen mit Wasser soll der Fleck mit wenig Salpetersäure befeuchtet sofort verschwinden. 0,002 mg Brechweinstein geben auf diese Weise noch eine deutliche Reaktion, während das bisherige Verfahren der Reduktion mit metallischem Zink viel unzuverlässigere Ergebnisse gibt.

Kolorimetrische Bestimmung des Chroms in Kleiderstoffen. Nach F. W. Richardson, W. Mann und N. Hanson[3]) wird der zu prüfende Stoff verascht und die Asche mit einem Gemenge von chlorsaurem und kohlensaurem Kalium aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit wenig Wasser ausgelaugt und in der Lösung

1) Chem.-Ztg. 1903, 592 u. 735. 2) Textil- u. Färberei-Ztg. 1903, 77. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 1238.

das Chrom kolorimetrisch durch Vergleichen der gelben Färbung des entstandenen Chromates mit einer Lösung von bekanntem Chromatgehalt, welcher etwas Alkali oder Alkalikarbonat zugesetzt wurde, bestimmt. Man kann auch das Chromat mit Jodkalium, Schwefelsäure und Stärkelösung umsetzen und die blaue Farbe der Jodstärke zur Vergleichung benutzen.

Über phosphorfreie, überall fangende Zündhölzer; von G. Kassner[1]).

Absorptionsmittel zur Bindung der beim Tabakrauchen entstehenden flüchtigen giftigen Verbindungen. Dieses Absorptionsmittel wird dadurch gewonnen, daß man ein faseriges Material, z. B. Baumwolle oder Filtrierpapier, mit der Lösung eines schwefelsauren oder salzsauren Salzes der Eisengruppe tränkt und alsdann trocknet. Besonders geeignet hat sich das Eisenvitriol und das Doppelsalz Ferroammoniumsulfat erwiesen. Beim Durchsaugen des Tabakdampfes zerlegen die Basen Nikotin, Pyridin, Pikolin, Ammoniak das Salz und werden als Sulfate zurückgehalten, während Schwefelwasserstoff durch das in Freiheit gesetzte Ferrohydroxyd gebunden bleibt. D. R.-P. 145727. Wendts Zigarrenfabriken, A.-G., Bremen.

Über ein unter dem Namen *Leukonin* als Ersatzmittel für Zinnoxyd bei der Herstellung von Geschirremail verwendetes Präparat machte Rupp[2]) Mitteilung. Beim Auskochen der damit emaillierten Geschirre mit 4%iger Essigsäure werden nur Spuren von Antimon gelöst, während durch weinsäurehaltigen Essig beträchtliche Mengen Antimon in Lösung gehen.

Beitrag zur Untersuchung der Erdfarben auf Arsen; von Karl Fischer[3]). Um ein Urteil über die Beschaffenheit der Erdfarben des Handels in bezug auf ihren Arsengehalt zu gewinnen, hat Verf. 27 verschiedene Farben, wie sie im Handel vorkommen, untersucht. Zur quantitativen Bestimmung des Arsens wurde das Verfahren von Mayrhofer benutzt: Der bei der Wasserstoffentwickelung aus arsenhaltigen Materialien sich entwickelnde Arsenwasserstoff wird in $^n/_{100}$ Silbernitratlösung geleitet, die sich in einer ansteigenden, mit 6 Kugeln versehenen Peligotschen Röhre befindet. Nach Beendigung des Versuches wird durch Titration mit $^n/_{100}$ Rhodanlösung die Menge der nicht verbrauchten Silberlösung bestimmt; aus der Differenz wird dann der Arsengehalt ermittelt. Nach vergleichenden Untersuchungen des Verf. empfiehlt es sich, anstatt 20 g Zink, wie Mayrhofer angibt, einen erheblichen Überschuß und zwar 80—100 g anzuwenden. Auch eignet sich Stangenzink besser als granuliertes Zink; der Gasstrom wird dabei viel regelmäßiger und das Stangenzink kann nach dem Gebrauche durch Abscheuern mit Sand und häufiges Abwaschen leichter gereinigt und so für spätere Bestimmungen wieder brauchbar gemacht werden. Äußerst wichtig ist es, für einen nicht zu schnellen, möglichst regelmäßigen Gasstrom zu sorgen. Wird ein großer Überschuß von

1) Apoth.-Ztg. 1903, 477. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 974. 3) Arb. a. d. Kais. Ges.-A. 1903, B. 19, 672.

Zink genommen und dieses vor dem Gebrauche sorgfältig mit Äther vom Fett befreit und mit wenig Schwefelsäure angeätzt, so gelingt es, einen Wasserstoffstrom zu erhalten, der von Anfang an in dem wünschenswerten Maße lebhaft und gleichmäßig ist. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind zwar nicht absolut genau, jedoch in anbetracht der geringen vorhandenen Arsenmengen noch als durchaus brauchbar zu bezeichnen. Aus den Untersuchungen Verf.s ergibt sich, daß ein großer Teil der im Handel befindlichen Erdfarben frei von Arsen ist. In den Fällen, in denen Arsen nachgewiesen werden konnte, war seine Menge mit wenig Ausnahmen so gering, daß von einer quantitativen Festsetzung abgesehen werden konnte. Bei keiner Probe wurde die von der freien Vereinigung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie angenommene Grenzzahl auch nur annähernd erreicht.

VII. Toxikologische Chemie.

Die Einteilung der Gifte; von A. Hirsch[1]).

Über die Bedeutung des biologischen Giftnachweises für die gerichtliche Medizin; von R. Kobert[2]).

Die Ergebnisse der biologischen Eiweißuntersuchung in ihrer Anwendung auf die gerichtliche und Nahrungsmittelchemie; von A. Partheil[3]).

Beiträge zum Phosphornachweis; von August Fischer[4]). Verf. hat unter Koberts Leitung in Rostock eine Arbeit über den Phosphornachweis ausgeführt. Wenn die in dem Untersuchungsobjek- vorhandene Phosphormenge nicht allzu gering war, wird bei Anwendung der Hilger-Nattermannschen Modifikation des Mitscherlichschen Versuches das Leuchten auch dann noch erhalten werden, wenn flüchtige Substanzen zugegen sind, welche unter anderen Versuchsbedingungen dasselbe hindern. Sollte das Leuchten trotzdem nicht beobachtet werden, so ist das Destillat nach Dusart-Blondlot, gleichfalls Modifikation Hilger-Nattermann, zu untersuchen; kann die Grünfärbung des Flammenkegels nicht beobachtet werden, so ist das Gas in Silbernitrat- oder Kupfersulfatlösung zu leiten, der erhaltene Niederschlag abzufiltrieren und nochmals der Untersuchung zu unterwerfen. Das Filtrat aber ist zu oxydieren und darin die Phosphorsäure zu bestimmen. Waren Substanzen nicht flüchtiger Natur zugegen, welche das Eintreten der Mitscherlichschen Reaktion verhinderten, so muß der Destillationsrückstand oder besser die ursprüngliche zu untersuchende Substanz unter denselben Bedingungen wie oben nach Dusart-Blondlot untersucht werden. Die Existenz der terpentinphosphorigen Säure ist in neuester Zeit von Stich[5]) bestritten worden. Verf. kann sich der Ansicht von Stich nicht anschließen. Da der Phosphorgehalt der terpentinphosphorigen Säure nicht konstant ist, so möchte Verf. allerdings annehmen, daß die Säure ein Gemenge darstellt, aber nicht ein Gemenge von Phosphor mit verharztem Terpentinöl, son-

1) Pharm. Ztg. 1903, 679. 2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 323; Apoth.-Ztg. 1903, 790. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 923. 4) Arch. f. ges. Physiol. 1903, Bd. 97. 5) Dies. Ber. 1902, 673.

dern ein Gemenge mehrerer, sich im Phosphorgehalte unterscheidenden terpentinphosphorigen Säuren, was auch schon Busch (Dorpat 1892) vermutet hat. Kobert behält seinem Institute die Fortsetzung dieser Untersuchung vor. Über den Wert des Gehirns, des Rückenmarkes, des Fleisches und des Harnes für den Phosphornachweis in Leichen äußert sich Verf. folgendermaßen: Gehirn und Rückenmark sollen, wenn möglich, stets mit untersucht werden. Bevor jedoch die Frage, ob diese Organe bei der Fäulnis unter Umständen, d. h. unter dem Einflusse reduzierender und spaltender Mikroben, Phosphor oder eine seiner Verbindungen, welche im Untersuchungsgange eine Vergiftung vertäuschen könnte, abspalten, endgültig entschieden ist, muß die Untersuchung dieser Organe nach wie vor gesondert von anderen Teilen ausgeführt werden. Den Harn bei Vergiftungsfällen von Menschen auf Phosphor zu untersuchen, ist zwecklos; will man es dennoch tun, so kann es nach Dusart-Blondlot geschehen. Als absolut falsch muß es aber bezeichnet werden, wenn der Harn nicht gesondert untersucht wird. In der Voraussetzung, daß der Harn nötig sei, oder daß er wenigstens nicht schade, wird dieses Sekret von den Gerichtsärzten oft mit den Organen zusammen in einem Gefäße zur gerichtlichen Untersuchung eingeliefert. Es ist allgemein bekannt, daß ein großer Teil mancher Medikamente durch den Harn zur Abscheidung gelangt. Wenn nun ein das Leuchten verhinderndes Arzneimittel vom Kranken genommen worden war, so könnte dieses das Leuchten im Mitscherlichschen Apparat verhindern. In solchen Fällen würde also die Untersuchung durch die Zugabe des Harns nur erschwert werden. Muskelfleisch braucht nicht zur Untersuchung auf Phosphor herangezogen werden. Die Ergebnisse von Stich, daß von faulenden Kartoffeln sowie bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf frische Kartoffeln phosphorhaltige Gase abgespalten werden, hat Verf. nicht bestätigen können. Ebensowenig konnte er aus faulendem Gehirn eine Abspaltung phosphorhaltiger Gase konstatieren. Hiermit soll aber nicht gesagt sein, daß an den Stichschen Untersuchungen nichts Richtiges sei; Verf. will nur betonen, wie schwierig es ist, sie mit positivem Erfolge auszuführen. Zum Schlusse wird eindringlich darauf hingewiesen, daß es nach jeder Untersuchung, wo Phosphor zugegen war, nötig ist, jedes Gefäß, das mit ersterem in Berührung kam, nicht nur gründlich mit Wasser auszuspülen, sondern möglichst gut mechanisch zu reinigen; zuletzt hat man mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganatlösung die letzten Spuren von Phosphor, die irgendwo an den Wandungen hängen könnten, zu oxydieren und fortzuspülen. Besondere Sorgfalt ist zu beachten, wenn in dem Untersuchungsmaterial Fett zugegen war.

Beitrag zum Studium des chemisch-toxikologischen Nachweises von Phosphor; von Luigi Santi[1]).

---

1) Boll. Chim. Farm. 1902, 777 u. 813; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 988.

Der Nachweis des Phosphors nach den Methoden von Muckerji und Habermann-Oesterreich ist nach den vergleichenden Untersuchungen von Schindelmeiser[1]) dem im Mitscherlichschen Apparate nicht überlegen. Die erstere Methode ist bedeutend weniger empfindlich und daher für die Praxis nicht empfehlenswert. Die Habermann-Oesterreichsche Methode ist eine Modifikation der Mitscherlichschen und besteht darin, daß im Augenblicke des Leuchtens Wasser in den Kühler eingeleitet wird. Sie ist bei solchen Objekten zu empfehlen, die neben Phosphor auch Alkohol enthalten. Nach den Versuchen des Verf. ist es aber noch besser, statt Wasser Wasserdampf mit dem Phosphorwasserstoff eintreten zu lassen. Zu diesem Zwecke leitet er Wasserdampf in das Gefäß, welches das Untersuchungsobjekt enthält, und in den Kühler ein. Minimale Spuren Phosphor geben mit verschiedenen organischen Substanzen, selbst bei Gegenwart von Alkohol und Karbolsäure, stets positive Resultate.

Phosphorsesquisulfid gibt nach J. Mai und F. Schaffer[2]) sowohl beim Erhitzen für sich auf 40—50° unter Ausstoßung eines charakterischen Geruches, wie auch beim Erhitzen im Wasserdampfstrom ein dem Phosphor ähnliches Leuchten; in letzterem Falle leuchtet der entweichende Dampf wolkenartig auf. Das Leuchten im Mitscherlichschen Apparat ist also allein nicht ausschlaggebend für die event. Anwesenheit von freiem Phosphor, wenn ein geübtes Auge auch beide Leuchterscheinungen vielleicht zu unterscheiden vermag.

Über die Giftigkeit der gasförmigen Blausäure und des Phosphorwasserstoffes; von K. B. Lehmann[3]). Über die quantitative Wirkung der gasförmigen Blausäure und des Phosphorwasserstoffes stellte Verf. mit Wagschal und Yokote Versuche an, welche zeigten, daß die Blausäure bei Katzen in Gaben von 0,03—0,04 ‰ nach 4—5 Stunden noch unwirksam ist. Enthielt die Einatmungsluft 0,05 ‰, so entstanden schon nach 1½ Stunden schwere Krankheitserscheinungen: vertiefte und verlangsamte Atmung, Speichelfluß, Erbrechen, Pupillenerweiterung, Krämpfe. In 2½ bis 5 Stunden gingen die meisten Katzen bei 0,05—0,06 ‰ zu Grunde. Größere Gaben (0,12—0,15 ‰) führten in der Regel nach 30 Minuten zu dem schweren, oben geschilderten Symptomenkomplex, von dem sich die Tiere aber etwa in ½ Stunde erholten. Wenn man berechnet, wie viel Blausäure ein Tier bis zum Tode etwa aufgenommen haben kann, so findet man bei starken Gaben etwa 1 mg, bei schwachen 2,5—5 mg pro Kilogramm. Für den Menschen ist 60 mg, also 0,8—1 mg pro Kilogramm, die Dosis minima letalis. — Bei Phosphorwasserstoff tritt nach stärkeren Gaben, 0,6 bis 0,4 ‰, schon nach ¼ Stunde ein auffallend ruhiges Verhalten des Tieres ein. Es erscheint angegriffen, matt, zeigt Speichelfluß und Brechneigung, nach 20 Minuten wird der Gang schwankend

1) Chem.-Ztg. 1903, Rep. 158. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 870. 3) Litt.-Beil. d. d. med. Wchschr. 1903, 362.

und unsicher, und es genügt ein Aufenthalt von 1/2 Stunde im Kasten, um den Tod eintreten zu lassen, während sich das Tier nach 1/4 stündigem Aufenthalte im Laufe der nächsten 2 Tage noch erholen kann. Die Giftigkeit des Phosphorwasserstoffes ist demnach mindestens zehnmal größer, als nach den bisherigen Angaben angenommen wurde.

Verbesserung im Gebrauche des Schönbein-Pagenstecherschen Reagenspapieres zum Nachweis von Spuren Cyanwasserstoffgas; von J. C. Brünnich[1]). Verf. empfiehlt das Guajakkupferpapier statt mit Wasser mit Formalin anzufeuchten, da alsdann die Empfindlichkeit enorm gesteigert wird. Die geringste Spur Cyanwasserstoff erzeugt darauf tiefblaue Färbung. Dämpfe von Salpetersäure und Brom erzeugen ähnliche, nach längerer Dauer in gelblich und grünlich übergehende Färbungen.

Vergiftung durch Verdunsten von Nitrobenzol. Infolge Benutzung eines als Ersatz für Naphthalin dienenden Konservierungsmittels für Kleider, welches sich als Nitrobenzol erwies, wurden drei Personen im wesentlichen von Erbrechen und Durchfall befallen. M. Barraja[2]) ließ sie vorsichtig eine Mischung von Chloroform, Äther und Ammoniak einatmen, worauf Schwindel und Übelkeit nachließen und nur der Durchfall noch bis zum Abend anhielt.

Über Anilinvergiftung; von A. Wrzosek, St. Horoszhiewich und B. Rzegocinski[3]). Aus den Beobachtungen verschiedener Autoren und aus eigenen Versuchen kommen die Verff. zu dem Schluß, daß das Anilin sowohl ein Gift des zentralen Nervensystems als auch ein Blutgift ist. Anilinvergiftung kann entweder durch Lungen und Magen oder durch die unverletzte Haut zustande kommen. Aus dem Organismus wird das Anilin mit dem Urin teils unverändert, teils als Paramidophenol ausgeschieden. Alle bei Anilinvergiftung beobachteten Symptome, außer dem Zerfall der roten Blutkörperchen, der Methämoglobinbildung, Cyanose, Gelbsucht, Hämo- und Methämoglobinurie, müssen auf Veränderungen des zentralen Nervensystems zurückgeführt werden. Anatomische Veränderungen nach Anilinvergiftung sind sehr wenig charakteristisch. Bei akuter Anilinvergiftung erfolgt der Tod, wenigstens der Tiere, infolge Lähmung des zentralen Nervensystems.

Über eine tödlich verlaufene Vergiftung mit Wintergreenöl berichtete J. B. Mc Nerthney[4]).

Vergleichende Untersuchungen über die Methoden zur Isolierung der Alkaloïde in gerichtlich-chemischen Fällen; von C. Kippenberger und L. v. Jakubowski[5]). Verff. haben verschiedene Methoden, welche zum Nachweis von Alkaloïden in Vergiftungsfällen dienen, einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Aus den Ergebnissen zieht Kippenberger folgende Schlüsse: Die Methoden von

1) Chem. News 1903, 173. 2) Les nouv. remèd. 1902, 428.
3) Friedreichs Bl. f. ger. Med. 1903, Bd. 45, 460.
4) Northwest. Med. 1903, Sept.; Biochem. Centralbl. 1903.
5) Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 696.

Stas-Otto, Dragendorff und Kippenberger können ohne große Schwierigkeiten mit gleich guten Resultaten benutzt werden, wenn es sich um Untersuchungen von Kuchen, Wurst und ähnlichen Objekten handelt. Liegen jedoch Leichenteile zur Untersuchung vor, so gestalten sich die Verhältnisse anders. Die Methode von Stas-Otto ergibt alsdann dunkelbraune Extraktionslaugen, die mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien auch dann Reaktionen erzielen lassen, wenn kein Pflanzenalkaloïd vorliegt. Auch die Ausschüttelung mit Äther gibt Verdunstungsrückstände, in denen Verunreinigungen in störender Menge vorhanden sind. Wiederholte Reinigung dieser Verdunstungsrückstände durch wiederholtes Ausschütteln (die Anwendung von Chloroform ist zweckmäßig) führt zu reinen Produkten. Die Methode von Dragendroff gibt ähnliche Resultate, es muß jedoch jeweilig eine Reinigung der wäßrigen Extraktionslauge — durch Alkohol — vorausgegangen sein, welche bei dieser Methode umständlicher ist als bei der ersten. Die Methode von Hilger-Küster bereitet in vielen Fällen schon von Anfang an Schwierigkeiten, indem mit den Extraktionslaugen und Gips eine erhärtende Masse garnicht zu erhalten ist. Die bei diesem Verfahren resultierenden ätherischen Ausschüttelungen sind außerdem nicht reiner als die bei der Stas-Ottoschen Methode erhaltenen. Die Methode von Kippenberger — Anwendung von Glycerin und Gerbsäure als Extraktionsmittel — hat bei richtiger Durchführung den Vorzug, daß Eiweißstoffe entfernt werden; sie hat aber den Nachteil, daß eine spezifisch schwere Extraktionsflüssigkeit entsteht, die sich manchmal nur nach dem Verdünnen mit Wasser oder Alkohol bequem filtrieren läßt. Infolge dessen wird sich diese Methode nur in Fällen einbürgern, in denen es darauf ankommt, Flüssigkeiten ohne Anwendung von Wärme, behufs Verdampfen von Wasser oder Alkohol, zu reinigen. Außerdem wird sie zur Reinigung von Rückständen dienen, welche nach irgend einer anderen Methode erhalten worden sind, sowie auch bei der Voruntersuchung der Objekte mit spezieller Rücksicht auf Fälle, in denen es sich um Alkaloïde handelt, mit Vorteil benutzt werden können.

Der mikrochemische Nachweis von Cocaïn mittels Kaliumpermanganat; von Em. Senft[1]). Man bringt nach Verf. einen Tropfen einer stark verdünnten Cocaïnsalzlösung auf einen Objektträger und setzt von der Mitte aus einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung 1:100 hinzu. Bei schwacher Vergrößerung sieht man am Rande der Flüssigkeit kleine finger- oder handförmige Gestalten und zahlreiche Kugeln auftreten, von denen sich letztere oft zu mehreren um ein zentrales Kügelchen herumlagern. Die Kugelhaufen werden allmählich unregelmäßig gelappt und erhalten Ausbuchtungen, die sich später noch einmal spalten. Es bilden sich Rosetten oder Sternchen von 10—20 μ. Größe, die im durchfallenden Lichte violett, im auffallenden rubin- oder himbeerrot

1) Pharm. Praxis 1903, 382.

erscheinen. Nach 10 Minuten ist die Reaktion, die den Nachweis von 1/10 mg Cocaïn erlaubt, beendet.

Der Nachweis von Cocaïn in toxikologischen Fällen läßt sich nach Siemssen[1]) mit Vorteil durch Bromwasser führen, während die vom Verf. früher angegebene Reaktion mit Natriummolybdat[2]) sich nachträglich als hierzu nicht geeignet erwies. Cocaïn gibt nach Verf. mit Bromwasser einen gelblichen voluminösen Niederschlag.

Tödliche Vergiftung mit Colchicin. Courtois Suffet und Trastour[3]) berichteten über den seltenen Fall, wo ein Patient statt der vorgeschriebenen Dosis von 2 mg (wegen Gichtanfalls) deren 3 mg nahm und nach kurzer Zeit daran zugrunde ging. Aus dieser Beobachtung schließen Verf., man müsse mit dem Colchicin besonders bei Gichtkranken, deren Nieren oft affiziert seien, sehr vorsichtig sein.

Über kombinierte Morphium- und Atropinvergiftung; von Ph. Zeuner[4]). Verf. berichtete über zwei tödlich verlaufene Fälle kombinierter Morphium- und Atropinvergiftung und kommt zu dem Schlusse, daß eine Vergiftung mit den kombinierten Alkaloïden außerordentlich gefährlich ist.

Einige Versuche über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus; von M. Totze[5]). Verf. hat auf Veranlassung von Kobert einige Untersuchungen über den Verbleib des Morphins im Organismus angestellt. Bei seinen Untersuchungen hielt er sich an die von Marquis angegebene Methode. Er fand, daß für toxische Dosen Morphin als Ausscheidungsorgane hauptsächlich der Magen, der Dickdarm und die Nieren in Betracht kommen. Eine so große Menge Morphin, wie Faust im Kot gefunden hat, konnte Verf in den Fäces nicht feststellen. Er konnte etwa 1 % daraus isolieren. Dagegen zeigte die Dickdarmschleimhaut im Durchschnitt einen dreifach größeren Prozentsatz. In den Nieren wurden nur Spuren des Alkaloïds gefunden, während mit dem Harn die weitaus größte Menge, über 5 %, ausgeschieden wurde. Erst als drittes Ausscheidungsorgan kommt die Magenschleimhaut in Betracht. Ebenfalls in relativ großer Menge schied der Blinddarm des Kaninchens das Morphin aus. Bei chronischer Vergiftung trat das Alkaloïd sowohl in der Magenschleimhaut, dem Mageninhalte, wie auch im Dünndarm auf. In den übrigen zur Untersuchung gelangten Organen konnte Verf. in der Milz einmal viel, das andere Mal nur Spuren nachweisen. Diese Schwankungen hängen vom wechselnden Blutgehalt dieses Organs ab. Im Herzen waren bei chronischer Vergiftung nur Spuren zu finden, ebenso im Blute, während bei akuter Vergiftung 2 % in letzterem auftraten. Die Leber enthielt in zwei Fällen umgewandeltes Morphin. In Pankreas und Galle konnte kein Morphin nachgewiesen werden. Es scheint, daß bei akuter Vergiftung ein beträchtlicher Teil des Mor-

---

1) Pharm. Ztg. 1903, 941. 2) Ebenda 534. 3) Münch. Med. Wochenschr. 1903, No. 13. 3) Amer. Neurol. Ass. 1903, May; d. Biochem. Centralbl. 1903. 5) Chem.-Ztg. 1903, 1239.

phins schnell aus dem Blute entfernt, und daß dadurch das Gehirn und Rückenmark vor den schädlichen Wirkungen zu großer Dosen desselben geschützt wird. Diese Entfernung aus dem Blute geschieht durch Fixation in Organen, welchen das Alkaloïd nur wenig oder gar nicht schaden kann. Solche sind die Speicheldrüsen, die Nieren, die Dickdarm- (und Blinddarm-) Schleimhaut und die Magenschleimhaut. Ob gerade diese Organe die Fähigkeit haben, einen Teil des Morphins zu zerstören, ist unbekannt. Irgend welche Organe müssen diese Fähigkeit aber in hohem Grade haben. Von den genannten Organen wird das Gift, soweit es nicht zerstört ist, ausgeschieden, und zwar von den Mundspeicheldrüsen und den Nieren rasch, von der Schleimhaut des Dickdarms und des Magens langsam. Das von den Speicheldrüsen und der Magenschleimhaut ausgeschiedene Gift wird natürlich von der Dünndarmschleimhaut zum Teil wieder resorbiert und von neuem durch alle genannten Stellen ausgeschieden. Bei protrahierter Vergiftung mit großen Dosen findet man das Gift auch in anderen Organen, wie z. B. im Dünndarm und Herz. Gehirn und Rückenmark hat Verf. nicht in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen.

Zur Bestimmung von Morphin in Organteilen verfuhr M. Cloetta[1]) folgendermaßen: Die Organe wurden in der Hackmaschine möglichst zerkleinert und auf einer Reibmühle mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei zermahlen. Die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde aufgekocht, das koagulierte Eiweiß abfiltriert, der abfiltrierte Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wurde mit heißem Alkohol ausgezogen, bis im Filtrat durch die Fröhdesche Reaktion kein Morphin mehr nachweisbar war. Das Blei wurde mit Schwefelwasserstoff und dieser mit Luft entfernt. Die meist wasserhelle Flüssigkeit, die stets schwach essigsauer sein muß, wurde auf etwa 200 ccm eingeengt, etwa vorhandenes Blei weiter mit Schwefelwasserstoff entfernt, die auf 20 ccm eingeengte Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und 4 bis 6 mal mit Isobutylalkohol ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen wurden nach 24stündigem Stehen vom abgeschiedenen Wasser abfiltriert und langsam, in etwa 10 Stunden, bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand wurde in einem Gemenge von absolutem Alkohol, Chloroform und Benzol 2:2:1 unter leichtem Erwärmen gelöst, die Lösung 24 Stunden in einem Kölbchen stehen gelassen, wobei sich Extraktiv- und Farbstoffe abschieden. Die Flüssigkeit wurde langsam verdunstet, der Rückstand mit essigsauerem Wasser aufgenommen, das Filtrat auf 2—3 ccm eingeengt und ein Tropfen starkes Ammoniak hinzugefügt. Bei Gegenwart von mehr als 0,06 g Morphin beginnt sofort eine kristallinische Ausscheidung, bei kleineren Mengen bleibt die Flüssigkeit meist klar. Man impft dann mit einem Morphinkristall, worauf augenblicklich

1) Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 1903, 453; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 344.

Kristallfällung eintritt, die sich klar absetzt und indirekt ein Beweis für die Reinheit des Morphins ist. Zum Auswaschen des gesammelten Niederschlages wurden nicht mehr als 2 ccm Wasser verwendet. Ein Stäubchen des getrockneten Niederschlages wurde nach Fröhde geprüft. Der Niederschlag kann event. auch umkristallisiert werden, was allerdings mit einem Substanzverlust von etwa 12 % verbunden ist. Zur Kontrolle kann das erhaltene Morphin auch titrimetrisch bestimmt werden. Die Morphinverluste sollen bei diesem Verfahren 5—7 % meist nicht übersteigen. Bei der Untersuchung ganz kleiner Organe, wie Kaninchenhirn u. s. w., läßt sich das Verfahren abkürzen, indem man die Bleifällung umgeht, die beim Aufkochen erhaltenen essigsauren Lösungen direkt eindampft und die konzentrierte Lösung mit Alkohol im Überschuß versetzt. Die erhaltenen Niederschläge werden mit Alkohol ausgewaschen und die Lösungen eingedampft; die Ausschüttelung mit Isobutylalkohol ist auch hierbei notwendig.

Die bekannte *Lloydsche Reaktion*, welche ein Gemisch von Morphin und Hydrastin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gibt, hat A. Wangerin[1]) einer Nachprüfung unterworfen. Dieselbe ergab, daß für die toxikologische Analyse die Reaktion nur dann in Frage kommen kann, wenn Morphin oder Hydrastin in größeren Mengen vermutet werden dürfen. Mit sehr geringen Mengen Morphium und Hydrastin gibt die Lloydsche Reaktion nur sehr schwache und undeutliche rosa bis mattviolette Färbungen; steigert man die Menge des einen oder beider Alkaloïde, so nimmt die Deutlichkeit der Reaktion zwar zu, doch fällt die Nüanzierung je nach dem Verhältnis beider Komponenten zu einander sehr verschieden, bald bläulich-rosa, bald braun-violett, bald hochrot-violett u. s. w. aus. Als wirklich charakteristisch sind nach des Verf.s Ermessen nur diejenigen Reaktionen anzusprechen, denen 0,005 bis 0,01 g Morphin und 0,002 bezw. 0,005—0,01 g Hydrastin zugrunde liegen.

Über die Behandlung der akuten Opium- und Morphinvergiftungen mit Kaliumpermanganat; von Wm. Ovid Moor[2]). Nach den Untersuchungen des Verf.s verbindet sich das Permanganat mit eiweißhaltigen Flüssigkeiten, also auch mit Blut oder Blutserum zu einer homogenen Lösung einer Mangan-Albumin-Sauerstoffverbindung »Manganoxyprot«, die durch das Blut nicht verändert wird, und welche die Fähigkeit besitzt, an Morphium Sauerstoff abzugeben und dasselbe unschädlich zu machen. — Um das Kaliumpermanganat subkutan mit einiger Sicherheit anzuwenden, ist es ratsam, keine stärkeren Lösungen als 1/2 %ige zu gebrauchen und 10—15 ccm an 2 oder 3 verschiedene Körperstellen einzuspritzen, wenn es nötig ist, zu wiederholten Malen. Auch in Fällen, in denen der Arzt erst viele Stunden nach Einnahme des Giftes die Behandlung übernimmt, ist es nach Verf. seine erste Pflicht, eine genügende Menge Kaliumpermanganat, 0,5—0,6 g in einem Glase

1) Pharm. Ztg. 1903, 57. 2) Ther. Month. 1903, 562.

Wasser gelöst, in den Magen des Kranken einzuführen. 1 g $KMnO_4$ oxydiert etwa 1 g Morphiumsalz. Nachdem sich das $KMnO_4$ mit Eiweiß zu Manganoxyprot verbunden hat, oxydiert es 2—3 mal so viel Morphium und vielleicht noch mehr. — Auf die meisten anderen Alkaloïde übt das Kaliumpermanganat unter gewöhnlichen Umständen keine oxydierende Wirkung aus, besonders nicht auf Atropin, Cocaïn, Hyoscyamin, Veratrin, Pilokarpin, Akonitin und Koffeïn, seine Wirkung auf Strychnin ist eine sehr langsame. Nur Eserin und Chinin werden von Kaliumpermanganat augenblicklich oxydiert; merkwürdigerweise oxydiert das Manganoxyprot hingegen nur das Chinin, bleibt aber ohne Wirkung auf das Eserin.

Eine Reaktion des Narkotins mit Rohrzucker und konzentrierter Schwefelsäure, die zur Identifizierung dieses Alkaloïds und zur Verwendung in der toxikologischen Analyse geeignet erscheint, wurde von A. Wangerin[1]) angegeben. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Werden 0,01 g Narkotin mit 20 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure und einem bis zwei Tropfen 1 %iger Rohrzuckerlösung eine Minute lang auf dem kochenden Wasserbade unter Umrühren erhitzt, so geht die anfangs grünlichgelbe Lösung durch Gelb, Braungelb, Braun und Braunviolett in ein sehr schönes und intensives reines Blauviolett über. Kein anderes Alkaloïd gab die Reaktion in gleich charakteristischer Weise.

Studie über Nikotin; von C. Kippenberger[2]). Die Bildung der sogenannten Roussinschen Kristalle durch Einwirkung von Jod auf Nikotin in ätherischer Lösung (bezw. in Chloroform) ist nach Untersuchung des Verf. kein direkter Beweis für das Vorhandensein von Nikotin, da auch andere organische Basen eine analoge Reaktion geben können. Über die mit anderen Basen ausgeführten Versuche wird Verf. später ausführlich berichten. Man erhält die Roussinschen Kristalle am besten bei Anwendung von 2 At. Jod auf 1 Mol. Nikotin.

Über den Nachweis von Strychnin im Dickdarminhalte; von W. Salant[3]). Das Strychnin (2 mg) wird nach Stas-Otto im Dickdarminhalte von Kaninchen ziemlich leicht nachweisbar, wenn der Alkoholaufguß des Dickdarminhaltes 24 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten und das Filtrat nur bei einer Temperatur von 30—40° eingedickt wird. Der Chloroformauszug fällt dann viel reiner aus.

Mikrochemische Reaktion des Strychnins; von G. Denigès[4]). Von einer wäßrigen Strychninsulfatlösung bringt man mit einem Glasstab ein Tröpfchen, dessen Durchmesser 2 mm nicht übersteigen soll, auf eine Glasplatte und verdampft vorsichtig in der heißen Luft über einer kleinen Flamme bei 40—50°. Zu dem erkalteten Rückstande setzt man mit einer fein ausgezogenen Spitze eines Glasstabes ein Tröpfchen Normalnatronlauge und beobachtet ohne

1) Pharm. Ztg. 1903, 667. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 274. 3) Münch. med. Wchschr. 1903, 1349. 4) Pharm. Journ. 1903, 165; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 158.

Auflegen eines Deckgläschens nach einigen Augenblicken unter dem Mikroskope das Auftreten prismatischer Kristalle. Verf. konnte auf diese Weise 1/10000 mg Strychnin nachweisen. Ptomaïne geben diese Reaktion nicht.

Beitrag zur Sicherung des physiologischen Experiments bei Verdacht auf Strychninvergiftung; von A. Schmidt[1]). Die bisher gebräuchlichen Verfahren des Nachweises von Strychnin in Leichen sind sämtlich mit dem Mangel behaftet, daß durch sie nicht mit der gerade für gerichtliche Verfahren wünschenswerten Sicherheit eine Verwechslung von Strychnin mit Tetanus erregenden Leichenptomaïnen ausgeschlossen werden kann. Verf. hat ein neues Verfahren des Strychninnachweises ausgearbeitet und in mehrfachen Versuchen mit guten Resultaten erprobt, welches bei außerordentlicher Einfachheit frei von jenem Mangel sein soll. Er fand nämlich, daß man bei Fröschen schon von der äußeren Haut aus durch einfaches Aufträufeln schwacher Lösungen von Strychninnitrat Tetanus und tötliche Vergiftung der Tiere bewirken kann. So gingen 30 g schwere Frösche (R. esculenta) nach Aufträuflung von 0,02 mg Strychninnitrat innerhalb 1—3 Tagen, ein 6 g schwerer Frosch nach Aufträuflung von 0,0065 mg Strychninnitrat nach 14 Stunden unter starken Streckkrämpfen zu Grunde. Leichenptomaïne haben derartige Folgen bei Fröschen nicht. Der große Vorzug der Methode liegt darin, daß jede Verletzung des Tieres, welche schon als solche bei Fröschen tetanische Erscheinungen hervorrufen kann, vermieden wird.

Über ein dem Veratrin ähnliches Ptomaïn; von Stüber[2]).

Reinigung des Schwefelwasserstoffs für den Nachweis von Arsen; von A. Gautier[3]). Das durch Wasser gewaschene Gas läßt man zunächst eine 30 cm hohe Schicht feuchten Bimsteins und darauf eine Verbrennungsröhre passieren, die auf eine Länge von 25 cm mit Glasscherben gefüllt und auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Darauf läßt man es durch gesättigte Baryumsulfidlösung und schließlich durch ein mit Watte beschicktes Rohr gehen.

Wirkung der Caroschen Säure bei der Zerstörung organischer Substanzen; von N. Tarugi[4]). Die Substanzen, Eingeweide, Muskeln, Blut u. s. w. werden mit einigen ccm Wasser und gepulvertem Kaliumperkarbonat gemischt und nach 12 stündigem Stehen eine Stunde gekocht, wobei nötigenfalls noch weitere kleine Mengen Kaliumperkarbonat zuzusetzen sind. Arsenverbindungen werden dabei zu Arsenaten oxydiert, von denen sich beim Erhitzen nichts verflüchtigt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abgegossen und diese mit Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat solange erhitzt, bis eine farblose Flüssigkeit entsteht, die beim Abdampfen keinen kohligen Rückstand mehr gibt. Diese saure Flüssigkeit setzt man dann tropfenweise zu dem Trockenrückstand, von dem die erste

---

1) Ztschr. f. Medizinalbeamte 1902, Nr. 24; d. Biochem. Centralbl. 1903, 167. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1137. 3) Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1903, 867. 4) Gazz. chim. Ital. 1902, 32, 380; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 985.

alkalische Lösung abgegossen worden war und vollendet damit die Zerstörung. Zweckmäßig verwendet man gleiche Teile organische Substanz und Kaliumperkarbonat und 1/2 Teil Wasser, sowie 5 Teile Schwefelsäure und ebensoviel Ammoniumpersulfat. Nach dem für die toxikologische Praxis sehr geeigneten Verfahren wurden 99,4 % des zugesetzten Arsens wieder gefunden. Kaliumperkarbonat und Ammoniumpersulfat erwiesen sich stets als arsenfrei.

Über eine einfache Vorrichtung zur vollständigen Zerstörung organischer Substanzen; von G. Denigès[1]). Verf. empfiehlt zur Vermeidung der Belästigung durch Säuredämpfe bei der Ausführung des von ihm[2]) angegebenen Zerstörungsverfahrens eine kleine Vorrichtung, die das selbsttätige Zutropfen von Salpetersäure ermöglicht.

Zum Nachweis von Arsen im Organismus empfiehlt G. Bertrand[3]) die Anwendung einer kalorimetrischen Bombe. Die Entzündung erfolgt mit Hilfe von Schießbaumwolle, die mit absolut reinen Säuren hergestellt ist. Der Bombeninhalt wird nach beendeter Verbrennung in einer Schale vorsichtig zur Trockne verdampft und die Lösung des Rückstandes in Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure direkt im Marshschen Apparat geprüft.

Genauigkeit des Nachweises von Arsenspuren in organischen Substanzen und Verfahren zur Zerstörung des letzteren; von A. Gautier[4]). Gegenüber den Behauptungen von Toreschini und Tarugi, daß nach dem vom Verf. angegebenen Verfahren nur 1/3 des vorhandenen Arsens wiedergefunden werde, betont Verf., daß nach seinem Verfahren die Gesamtmenge des Arsens, mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 0,002 mgr in 100 g Fleisch gefunden wurde. — Zur Zerstörung der organischen Substanzen werden 100 g davon in einer Porzellanschale mit 4 g Schwefelsäure und 40 g Salpetersäure (1,42) unter zeitweiliger Entfernung der Flamme gelinde erhitzt, bis die anfangs verflüssigte und sich aufblähende Masse dick und schokoladenbraun geworden ist. In Mengen von je 3 bis 4 g werden dann allmählich noch 30 g Salpetersäure zugesetzt, wobei sich vor jedem erneuten Zusatz die Masse immer dunkeler bis zur beginnenden Verkohlung färbt. Man setzt dann noch dreimal 4 g Salpetersäure zu unter jedesmal stärker werdenden Verkohlung, bis sich kaum mehr nitrose Dämpfe entwickeln und die poröse Kohle sich von der Schalenwand abzulösen beginnt, worauf nach Entfernung der Flamme der Schaleninhalt zerrieben und nach und nach mit 250—300 ccm siedenden Wassers erschöpft wird. Das die gesamte Arsenmenge enthaltende Filtrat behandelt man nach Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure 3 Stunden lang zuerst bei 100°, später in der Kälte mit Schwefelwasserstoff und verfährt mit dem Niederschlag in der vom Verf. früher angegebenen Weise. Bei sehr fettreichen Substanzen ist die Salpetersäurebehandlung entsprechend zu verlängern.

---

1) Bull. Soc. Pharm. Bord 1902, 366. 2) Dies. Bericht 1901, 635. 3) Compt. rend. 1903, 266. 4) Bull. de la Soc. de Chim. de Paris 1903, 29, 639.

Vervollkommnungen im Gebrauch des Marshschen Apparates von Armand Gautier[1]). Der Nachweis sehr geringer Mengen von Arsen gelingt nur bei Einhaltung folgender Bedingungen: 1. Es dürfen nur völlig farblose Flüssigkeiten, die frei von nitrosen Verbindungen, Sulfiden oder Sulfoverbindungen sind, in den Apparat eingeführt werden. Man verfährt in der Weise, daß man nach der Zerstörung der organischen Materie[2]) das Arsen in der Flüssigkeit durch H_2O fällt, den Niederschlag in warmer 5 %iger Ammonkarbonatlösung löst, die Lösung zur Trockne dampft und den Rückstand so lange mit konzentrierter H_2SO_4 unter tropfenweisem Zusatz von HNO_3 behandelt, bis beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt der H_2SO_4 keine Färbung mehr auftritt. — 2. Kupfersalze dürfen nicht in den Apparat gelangen, was übrigens auch nicht der Fall ist, wenn genau nach der unter 1. angegebenen Vorschrift gearbeitet wird. Kupfersalze bewirken Bildung von schwer zersetzlichem Kupferarsenid. — 3. Das die Zersetzungsröhre passierende Gas muß trocken und frei von Sauerstoff sein. Der vom Verf. zu seinen Arsenbestimmungen benutzte Marshsche Apparat besitzt folgende Konstruktion: Eine dreifach tubulierte, durch kaltes Wasser gekühlte Flasche *A* von etwa 80 ccm Fassungsvermögen dient zur Aufnahme des Zinks (20 g), der verdünnten H_2SO_4 und der zu untersuchenden Flüssigkeit. Der mittlere Tubus trägt einen Tropftrichter *T*, dessen Trichterröhre bis auf den Boden von *A* reicht. Durch den einen seitlichen Tubus geht eine ebenfalls bis auf den Boden von *A* reichende Röhre *r*, die durch ein Stück Gummischlauch mit einem Quetschhahn *p* mit einer gebogenen, in ein leeres Glas *V* führenden Röhre verbunden ist. Durch den zweiten seitlichen Tubus führt das rechtwinkelig gebogene Gasableitungsrohr *t*, dessen vertikaler Teil an einer Stelle zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist und dessen horizontaler Teil an seinem Ende in einer Länge von 10 cm erweitert ist. Dieser erweiterte Teil ist mit Watte gefüllt und steht durch einen Korkstopfen mit der halbkapillaren Zersetzungsröhre in Verbindung. Letztere ist in einer Länge von 12—15 cm mit Flittergold umwickelt und wird an dieser Stelle durch einen Reihenbrenner auf beginnende Rotglut erhitzt. Durch ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn *q* steht die Zersetzungsröhre mit einer gebogenen Röhre in Verbindung, die in ein Gefäß *v* mit 1—2 ccm konzentrieter H_2SO_4 eintaucht. Hinter dem Reihenbrenner befindet sich ein Metallschirm aus 2 Blättern Flittergold. An diesen Schirm schließt sich eine 6—7 mm lange Messingröhre an, die einen nach unten gerichteten, in Wasser oder gestoßenes Eis eintauchenden, dicken Messingstreifen trägt. Schirm und Messingröhre haben den Zweck, die Zersetzungsröhre hinter dem Reihenbrenner abzukühlen und die Abscheidung des Arsens auf den kleinen, von der Messingröhre umschlossenen Raum von 6—7 mm Länge zu begrenzen. Man führt die Bestimmung in

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 27, 1030. 2) Dies. Ber. 1900, 678.

der Weise aus, daß man die 20 g Zink enthaltene Flasche *A* mit destilliertem Wasser füllt, den Quetschhahn *q* schließt und durch den Tropftrichter verdünnte H_2SO_4 (1 : 6), gemischt mit einem Tropfen Platinlösung, eintropfen läßt. Sobald der sich entwickelnde Wasserstoff das Wasser aus *A* und *V* gedrängt hat, schließt man den Quetschhahn *q*, öffnet den Hahn *p* und zündet, wenn der Apparat luftfrei ist, den Brenner an. Schließlich läßt man die zu untersuchende Flüssigkeit in einem solchen Tempo durch den Tropftrichter *T* in die Flasche *A* eintropfen, daß diese Operation etwa 2 Stunden erfordert und spült dann in weiteren 2 Stunden zuerst mit einer verdünnten H_2SO_4 1 : 10, später mit einer solchen 1 : 6 nach.

Über ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung sehr geringer Arsen-Mengen; von A. Gautier[1]). Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß beim Oxydieren und Ausfällen von Eisen als Hydroxyd alles gleichzeitig vorhandene Arsen in den Niederschlag übergeht. Zur Herstellung des erforderlichen Reagens werden 100 g reines Ferrosulfat in 500 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 25 ccm Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Aufkochen wird das Filtrat mit 28 g arsenfreier Salpetersäure oxydiert, mit arsenfreiem Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung ist noch nicht arsenfrei, sondern enthält noch etwa 0,002—0,003 mg Arsen. Man entfernt dieses durch zweitägiges Digerieren der Eisenlösung mit granuliertem Zink und Aufkochen im Vakuum. Man oxydiert darauf wieder mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure und fällt wiederum mit überschüssigem Ammoniak, wobei das Zink in Lösung bleibt. Das Eisenhydroxyd wird nach dem Auswaschen in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst. Absolut arsenfrei ist es dann immer noch nicht; 100 ccm des Reagens, 30 g Fe_2O_3 im Liter enthaltend, geben im Glührohr des Marshschen Apparates einen Arsenring, der etwa $^1/_{2000}$ mgr entspricht.

Weitere Versuche zum Nachweis und zur annähernden Bestimmung geringer Arsenmengen in Malz, Bier und Nahrungsmitteln; von W. Thomson[2]). Zur Zersetzung des Arsenwasserstoffs in der Glühröhre des Marhschen Apparates ist nach Verf. ein starkes Erhitzen notwendig, bei 393° erfolgt noch keine Spiegelbildung. Von großem Einfluß ist die Temperatur des verjüngten Teiles der Glasröhre, wo die Spiegelbildung stattfinden soll, bei über 100° erfolgt hier keine Spiegelbildung. Verf. empfiehlt deswegen, diese Stelle mit Filtrierpapier zu umgeben und auf diese Wassertropfen zu lassen.

Die elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen, besonders in Braumaterialien; von T. E. Thorpe[3]). Der Verf. unterscheidet sich von dem nach Marsh dadurch, daß der zur Reduktion des

1) Compt. rend. 1903, 158; d. Ztschr. f. Unters. d Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 339. 2) Chem. News 1903, 228. 3) Proceed. Chem. Soc. 1903, 183.

Arsens notwendige Wasserstoff durch Elektrolyse entwickelt wird. Als Kathode, die von der Anode durch ein Diaphragma getrennt ist, dient ein durchlöcherter Platinkonus. Wäßrige Malzauszüge, Würzen u. s. w. können geprüft werden, Malz und Hopfen und dgl. erst nach Zerstörung der organischen Substanz durch Glühen mit Kalk und Magnesia.

Die biologische Prüfung auf Arsen läßt sich nach E. Bell[1]) in folgender Weise recht einfach gestalten: Man kocht eine gesunde Kartoffel, schneidet sie danach in Scheiben und bringt diese mit der auf Arsen zu prüfenden Substanz, z. B. gemahlenes Malz, in eine Petrischale. Das Malz wird auf die Scheiben aufgestreut. Danach wird $^1/_2$ Stunde lang bei 110° C. sterilisiert, um alle zufällig vorhandenen Luftorganismen zu zerstören. Nach dem Erkalten wird $^1/_2$ ccm vorher sterilisiertes Wasser, welches Poren des Penicillium brevicaule enthält, über jede Scheibe gegossen. Es wird nun alles 24 Stunden lang auf einer Temperatur von 37° C. gehalten, worauf nach Öffnung der Schale der Knoblauchgeruch deutlich wahrnehmbar ist, sobald Arsen im Malz vorhanden war. So läßt sich Arsen in Tapete, Wein, Bier, Gas u. s. w. nachweisen.

Der toxikologische Nachweis von Kakodylsäure und Kakodylaten läßt sich nach D. Ganassini[2]) unschwer durch Extraktion aus der organischen Substanz mittelst Alkohols bewerkstelligen, obgleich die Kakodylsäure sich zum Teil im Organismus in Kakodyloxyd und freies Kakodyl verwandelt. Die etwa notwendige Unterscheidung des anorganisch gebundenen Arsens vom organischen oder dem Kakodylarsen gelingt leicht, wenn man vor allem die Eigenschaft des letzteren berücksichtigt, daß auch nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder anderen Oxydationsmitteln mit Schwefelwasserstoff weder ein gelber Niederschlag von As_2S_3, noch auch mit nascierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung Verbindungen von Knoblauchgeruch entstehen. Dagegen gibt das organisch gebundene Arsen im Marshschen Apparat den für die Kakodylsäure charakteristischen gelbroteu Ring von Erytharsin. Entgegen früheren Mitteilungen von Vitali[3]) geht nach Ganassini auch die Kakodylsäure, wenn man sie in kleinen Mengen auf geschmolzenes Kaliumnitrat bringt, größtenteils in Kaliumarseniat über.

Über einen Fall von Arsenikmord berichtete R. Kobert[4]). Die Leiche wurde 20 Tage nach der Beerdigung exhumiert. In der Leber konnte Arsen chemisch und biologisch nachgewiesen werden, ebenfalls im Mageninhalt. In der Magenwand waren gelbe amorphe Körner, aus Schwefelarsen bestehend, eingebettet gefunden. Es wurden in der Magenwand 251 mg Arsen gefunden. Das Schwefelarsen ist aus der arsenigen Säure durch den bei der Leichenfäulnis gebildeten Schwefelwasserstoff entstanden.

---

1) Pharm. Journ. 1903, Nr. 1736; d. Pharm. Ztg. 1903, 834. 2) Boll. Chim. Farm. 42. 1903 Jan.; d. Chem. Centralbl. 1903, 788. 3) dies. Bericht 1902, 686. 4) Ärzt. Sachverst.-Ztg. 1903, Nr. 18.

Über zwei Arsenvergiftungsfälle berichtete C. Kippenberger[1]. Im ersten Falle konnte Verf. wohl im Erbrochenen, dagegen nicht in den betreffenden Leichenteilen Arsen nachweisen. Im zweiten Falle handelt es sich um Zusatz von Scherbenkobalt zu einem Rotwein, der in 100 ccm 0,9925 g As_2O_3 aufgenommen hatte, Verf. läßt jedoch die Frage offen, ob diese Arsenmenge durch Oxydation des Scherbenkobalts in Berührung mit Luft und der Flüssigkeit in den Wein übergegangen ist, oder diesem schon vor längerer Zeit zugesetzt worden war.

Über eine angebliche Arsenik-Vergiftung berichtete Bernh. Fischer[2]. Auf der Magenschleimhaut einer vier Monate vorher beerdigten Leiche waren bei der Sektion eine Anzahl weißer körniger Gebilde beobachtet worden, die den sezierenden Arzt den Verdacht einer Arsenik-Vergiftung erregten. Eine solche Vergiftung lag jedoch nicht vor. Verf. hat diese Gebilde schon wiederholt beobachtet, und zwar auf der Schleimhaut des Magens und auf der Leber von faulenden Leichen. Sie sitzen diesen Organen fest an und lassen sich nur schwierig entfernen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie aus nadelförmigen Kristallen zusammengesetz, auf dem Platinbleche verbrennen sie unter Hinterlassung von Kalk, Phosphorsäure enthalten sie nicht. Verf. hält sie für das Kalksalz einer hochmolekularen Fettsäure.

Über Todesfälle durch Arsenwasserstoff berichtete Bernh. Fischer[3]. Beim Füllen von Kinderluftballons mit unreinem Wasserstoff erlitten 3 Italiener tötlich verlaufende Vergiftungen. Das zur Bereitung des Wasserstoffs verwendete Zink bestand aus Zinkabfällen der Klempner und enthielt nur geringe Arsenmengen, dagegen waren in der benutzten rohen Schwefelsäure 0,647 % Arsen (als As_2O_3 berechnet) vorhanden.

Auffälliges Vorkommen von Arsen; von Moos[4]. Die Untersuchung des salzsauren Auszuges einer Probe Kammgarn auf Arsen ergab, daß kein Arsen vorhanden war, während nach der vollständigen Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure unter Zusatz von Phosphorpentoxyd Arsen nachzuweisen war. Ebenso konnte in einer Reihe von Proben australischer Wolle Arsen nachgewiesen werden, während argentinische Wolle arsenfrei war. Verf. ist der Ansicht, daß der Ursprung des Arsens nicht etwa in einem Arsengehalt des Waschwassers zu suchen sei, mit dem die Schafe gewaschen wurden, da es dann mit Salzsäure aus der Wolle in Lösung gehen müßte, er ist vielmehr der Ansicht, daß es den Schafen zur Verbesserung ihres Aussehens im Futter gereicht wird, was von anderer Seite bestätigt wurde.

Über das Vorkommen von Arsen in Vogeleiern; von M. G. Bertrand[5]. Anschließend an seine früheren Untersuchungen,

---

1) Ztschr. analyt. Chem. 1903, 509. 2) Ber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1902. 3) Ber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1902. 4) Ztschr. öffentl. Chem. 1903, 27. 5) Ann. d. l'inst. Pasteur T. XVII, Nr. 7, 516; d. Biochem. Centralbl. 1903.

welche das Arsen als einen physiologischen Bestandteil des tierischen Organismus hinstellen sollten, unternahm Verf. die Untersuchung der Vogeleier auf dieses Element. Die Vogeleier, bei denen dem Embryo keine Gelegenheit gegeben ist, irgend einen Stoff von außen aufzunehmen, boten ein geeignetes Versuchsobjekt. Verf. konnte sowohl in Hühner-, wie in Gänse- und Enteneiern einen Arsengehalt feststellen. Die Verteilung war eine derartige, daß das Eigelb und die Schalenhäutchen am reichsten, das Eiweiß am ärmsten an diesem Element waren. Der Gesamt-Arsengehalt der Eier der verschiedenen Vogelarten war nicht dem Gewicht proportional.

Über den quantitativen Nachweis von Blei im Gehirn berichtete Quensel[1]). Es wurden in einem Falle in 100 g Substanz nur qualitativ erkennbare Spuren von Blei gefunden, in einem anderen Falle in 150 g Substanz 0,0476 g.

Über das Vorkommen von Blei im menschlichen Organismus; von Meillère[2]). Fast alle Menschen enthalten Blei. In der Leber und Milz 1 bis 2 Millionstel. Auch wenn keine Beschäftigung mit Blei stattgefunden hat. Manche, die sich mit Blei beschäftigen, ohne jemals erkrankt gewesen zu sein, enthalten beträchtliche Mengen. Am meisten Haare (Pubes mehr als Kopfhaare) und Zähne, Leber und graue Hirnsubstanz.

Auf den Bleigehalt der Anstrichfarben von Bleistiften machte Wiedmann[3]) aufmerksam. Es sind die mit gelber Farbe gestrichenen Bleistifte, auch die mit dem Namen »Kohinoor« bezeichneten. Andere Marken, die diesen im Aussehen und Farbe vollständig gleichen, enthalten kein Blei, so daß also die Notwendigkeit der Verwendung des Bleis nicht behauptet werden kann. Nach den vorgenommenen Analysen beträgt der Bleigehalt in einem solchen Bleistifte ungefähr 0,15 g Pb., also ungefähr die zehnfache Menge der von Lehmann an mit Bleichromat gestrichenen Federhaltern im Jahre 1893 gefundenen Bleimenge, die von ihm als gesundheitsgefährdend bezeichnet worden war. Man muß also auch hier die Möglichkeit einer Gesundheitsschädigung um so mehr zugeben, als das Kauen an Bleistiftenden eine weitverbreitete Angewohnheit ist und ein Bleistift eine kürzere Verwendungsdauer zu haben pflegt, als ein Federhalter. Eine Warnung ist also sehr am Platze, da auf Grund eines Gesetzes gegen die Erzeugnisse nicht eingeschritten werden kann.

Über Chromsäurevergiftung. Von allen Chromverbindungen ist die Chromsäure am giftigsten; die chromsauren Salze sind um so giftiger, je stärker saure Eigenschaften sie haben, am wenigsten giftig ist das Chromchlorür, ungiftig das Chromgrün (Chromoxydhydrat). Die Vergiftungserscheinungen sind: Schnell eintretende Übelkeit, die sich zu fast unaufhörlichem Erbrechen zuerst gelbgefärbter, dann mit Galle gemischter Massen steigert; Diarrhoe, heftige Koliken; der Puls wird unregelmäßig, schwach; Respiration

1) Arch. f. Psychiatrie, Bd. 35, Heft 3. 2) Soc. Biol. 55, 517.
3) Chem.-Ztg. 1903, 299.

ist verlangsamt und das Bewußtsein schwindet. Viron[1]) empfiehlt bei Chromsäurevergiftung statt der sonst bei Säurevergiftung angewandten Mittel Natriumsulfit, das die Chromsäure zu weniger giftigem, schwefelsaurem Chrom reduzieren soll. Auch Pyrogallussäure und Gallussäure sollen sich bewährt haben.

Vergiftung mit Kaliumdichromat. Zum Zwecke des Selbstmordes hatte eine 22jährige Person etwa 25 g Kaliumdichromat genommen und zwar in ausgehölten Feigen. Erst nach drei bis vier Stunden trat die Wirkung ein, die mit großer Erregung und Schmerzen einsetze. Dann folgte stundenlanges Frbrechen mit Diarrhoe, schließlich nach hochgradiger Erregung plötzlicher Tod.

Über Leuchtgasvergiftung; von v. Vahlen[3]). Ist die allgemein gültige Anschauung, daß die Giftigkeit des Leuchtgases ziemlich genau mit seinem Gehalte an Kohlenoxyd übereinstimmt, richtig, so muß die Menge von Leuchtgas, die erforderlich ist, um eine tötliche Wirkung hervorzubringen, gerade soviel Kohlenoxyd enthalten, wie von diesem im reinen Zustande nötig ist, um die gleiche Wirkung hervorzubringen. Bei vergleichenden Versuchen, die Verf. mit Frau Ferchland ausführte, zeigte sich, daß das Leuchtgas sehr viel giftiger war, als seinem Gehalte an Kohlenoxyd entsprach. Versuche an Hunden zeigten, daß dem Leuchtgas eine doppelt bis dreifach so große Giftigkeit zukommt, als der Menge des in ihm enthaltenen Kohlenoxydes entspricht. Leuchtgasfrösche bieten nicht nur regelmäßig sehr viel früher, etwa 10—20 Minuten nach dem Einsetzen in die giftige Atmosphäre, heftige Vergiftungssymptome dar als Kohlenoxydfrösche, sondern sie liegen bereits vollkommen reaktionslos da, ehe die Kohlenoxydfrösche auch nur durch die geringste Erscheinung erkennen lassen, daß sie sich in einem anderen Medium als Luft befinden. Welche Substanzen im Leuchtgase so außerordentlich giftig wirken, muß durch weitere Versuche, die im Gange sind, ermittelt werden.

Tötliche Vergiftung durch Citronensäure. Ein junges Mädchen hatte zur Fruchtabtreibung eine unbekannte Menge Citronensäure genommen und starb daran. Im Magen wurden noch 9,5 g Citronensäure gefunden; das Mädchen hatte aber mehrmals Erbrechen gehabt Die Leichenschau ergab, daß der Tod nicht durch örtliche Verletzungen, sondern durch Aufnahme der Citronensäure, in das Blut erfolgt war. Kionka[4]) hatte Kaninchen verschiedene Mengen Citronensäure eingegeben. 50 %ige Lösung bewirkte nach einigen Minuten den Tod. Der Zwölffingerdarm und Magen waren stark korrodiert. Mit 30 %iger Lösung erfolgte der Tod nach 20 Minuten. Die örtlichen Verletzungen waren schwächer. 20 %ige Lösung wirkte nicht tötlich. Kionka nimmt daher an, daß die Verstorbene 25 bis 30 g Citronensäure zu sich genommen haben muß.

Vergiftung nach Genuß von Brennesseltee, der mit Stechapfel-

---

1) Deutsche Med.-Ztg. 1903, 804. 2) Münch. med. Wochenschr. 1903, Nr. 16; d. Pharm. Ztg. 1903, 406. 3) Münch. med. Wchschr. 1903, 312. 4) Journ. de Pharm. f. Els.-Lothr. 1903, 137.

blättern verunreinigt war; von G. H. Sieveking[1]). Verf. berichtet über einen Vergiftungsfall mit Brennesseltee, der von einem Manne aus einer Drogenhandlung bezogen und gegen Harnbeschwerden benutzt worden war. Der Tee bestand aus annähernd gleichen Teilen Brennesselblättern und Stechapfelblättern. Es wurde aus demselben eine Substanz gewonnen, die bei einer Katze nach 5 Minuten volle Erweiterung der Pupille hervorrief und die Vitalische Atropinreaktion gab.

Über Vergiftung mit Kornradesamen berichtete Weissmann[2]).

Über eine Vergiftung durch ein flüssiges Haarfärbemittel, einer Lösung von salzsaurem Paraphenylendiamin. Eine Dame zog sich nach einer etwas reichlichen Behandlung des Haares mit diesem Mittel einen heftigen Kopfschmerz zu; der Kopf brannte ihr wie Feuer. Nach dem Auflegen von Kataplasmen aus Kartoffelmehl und Waschungen mit Borsäurelösungen verlor sich die Hautentzündung in drei Wochen[3]).

Über die Giftwirkung von Nickelkohlenoxyd berichtete A. Mittasch[4]), welcher beim Operieren mit flüssigem Nickelkohlenoxyd infolge der starken Flüchtigkeit der Substanz lebhafte Störungen der Atmungsfunktionen beobachtete. In chemischer Hinsicht kommen hierbei folgende 3 Fälle in Betracht: 1. Das Nickelkohlenoxyd tritt als ganzes in Reaktion; 2. Das Nickelkohlenoxyd zerfällt in Nickel und Kohlenoxyd, welche Bestandteile ihrerseits auf den Organismus einwirken; 3. Nickelkohlenoxyd wird oxydiert, wobei sich Nickelhydroxyd und Kohlensäure bilden.

Die van Deen'sche Reaktion zur Ermittelung von Blutflecken ist nach den Untersuchungen von Vitali[5]) doch nicht wertlos, trotzdem nach Tarugi[6]) eine ähnliche Wirkung (Bläuen von alkoholischer Guajakharzlösung in Gegenwart von ozonisiertem Terpentinöl) auch von Rhodankaliumlösung hervorgebracht wird. Nach den Untersuchungen des Verfassers beruht ein Teil der Reaktion auf einer meist vorhandenen Verunreinigung der Rhodansalze mit Spuren von Eisen. Aber auch ganz reine Rhodansalze geben die Reaktion, aber in so schwachem Maße, daß eine Vortäuschung von Blut kaum vorkommen kann. Das Zustandekommen der Reaktion hatte Tarugi in der Weise zu erklären versucht, daß durch das Ozon des Terpentinöles der Schwefel des Rhodansalzes zu Caroscher Säure oxydiert wird, die dann die Guajakonsäure bläut. Zur Prüfung dieser Frage hat Vitali ein Gemisch aus Kaliumrhodanat und Baryumchlorid mit altem Terpentinöle geschüttelt und nach einigem Stehenlassen abfiltriert. Beim Kochen des Filtrates tritt eine Trübung ein, die auf die Bildung von Baryumsulfat zurückzuführen ist, und das Vorhandensein von Caroscher Säure oder

1) Dtsch. med. Wchschr. 1903, 19. 2) Therap. Monatsh. 1903, Nr. 2. 3) d. Pharm. Centralh. 1903, 157. 4) Arch. f. Path. u. Pharmacol. 1903, 49, 367. 5) Boll. chim. Farm. 1903, 177. 6) Gazz. chim. Ital. 1903, 505.

Perschwefelsäure oder einer ähnlichen unbeständigen, oxydierenden Verbindung wahrscheinlich macht.

Nachweis von Blut mit Hilfe von Aloïn. An Stelle des Guajakharzes läßt sich zur Erkennung des Blutfarbstoffes, wie E. Schaer[1]) mitteilte, vielfach das Aloïn vorteilhaft in ganz analoger Weise anwenden, zumal die zur Beobachtung gelangende Verbindung, das Aloïnrot, sich durch starke Färbekraft auszeichnet und haltbarer ist, als das Guajakblau. Mischt man beispielsweise eine Lösung von wenig Blutfarbstoff in konzentrierter Chloralhydratlösung (70 bis 75% Chloralhydrat) mit einer schwachen Aloïn-Chloralhydratlösung und überschichtet diese Flüssigkeit entweder mit »ozonisiertem« Terpentinöl (am besten in Form des sogenannten Hünefeldschen Liquors, das heißt in Chloroform-Alkohol gelöst) oder, falls eine noch raschere und schönere Färbung erzielt werden soll, mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung, so stellt sich nach einiger Zeit eine violettrote Zone ein, die allmählich in eine gleichmäßig rote Farbe der Aloïnlösung übergeht.

Über die Moserschen Kristalle. Ein Beitrag zur Kenntnis der Blutfarbstoffe; von W. Friboes[2]). Der Verf. zeigte, daß die Kristalle aus Menschenblut unter verschiedenen Bedingungen sehr verschieden von einander sein können; daß das Blut verschiedener Tiere (mit einigen Ausnahmen) verschieden kristallisiert; daß alle diese Tierblutkristallformen (bis auf die von Fledermaus und Ziege) von denen des Menschenbluts verschieden sind; daß der von Moser aus der Färbung konstatierte Unterschied von Tier- und Menschenblut keine forensische Beweiskraft hat. Eine einwandsfreie Identifizierung von Blut als Menschenblut mittelst Darstellung der Hämoglobinkristalle hält Verf. nur dann für möglich, wenn das betreffende Blut in genügender Menge vorhanden und noch einigermaßen frisch und unzersetzt ist, und der Untersucher große Übung in der Darstellung der Kristalle hat.

Beitrag zum Nachweis von Blut bei Anwesenheit anderer anorganischer und organischer Substanzen in klinischen und gerichtlichen Fällen; von O. Rossel[3]). Verf. empfiehlt folgende Methode: Man behandelt die Blutflecken mit Essigsäure und 70—80 %iger Chloralhydratlösung, destilliert alsdann nach Zusatz von Wasser den Äther ab, neutralisiert den Rückstand mit Natronlauge und entfernt das entstandene Chloroform durch Erwärmen. Der hierbei ausfallende Blutfarbstoff wird gesammelt, gewaschen, in essigsäurehaltigem Äther gelöst und damit die Guajakterpentinölprobe nach van Deen-Weber oder die Aloïnreaktion nach Schaer ausgeführt.

Beitrag zum forensischen Nachweise von Blut; von Utz[4]). Zum Blutnachweis wurde von Meyer[5]) die Anwendung von Phenolphtalin (leicht zu erhalten durch Kochen von alkalischer

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1903, 42, 7; d. Pharm. Ztg. 1903, 191. 2) Pflügers Arch. Bd. 98, 434; d. Biochem. Centralbl. 1903. 3) Arch. klin. Med. 1903, 505. 4) Chem.-Ztg. 1903, 1151. 5) Münch. med. Wochenschr. 1903, 1492.

Phenolphtaleïnlösung mit Zinkstaub) in mit Natriumkarbonat alkalisch gemachter Lösung empfohlen. Verf. hat dieses Verfahren nachgeprüft und als brauchbar gefunden. Zum Nachweise von Blutflecken auf Stoffen, Holz etc. bringt man eine geringe Menge der Substanz in 1/2—1 ccm des Reagenses, bezw. bei Stoffproben den wäßrigen Auszug derselben, läßt einige Minuten stehen und setzt dann nach dem Umschütteln 2—3 Tropfen 0,1 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung oder ozonisiertes Terpentinöl hinzu. Bei Gegenwart von Blut entsteht augenblicklich eine Rosafärbung. Kontrollversuche mit Stoffproben etc. ohne Blut gaben keine Reaktion. Bei Blutflecken auf Eisenteilen kann man den Fleck abschaben und in 1—2 ccm des Reagenses bringen, man muß alsdann die Flüssigkeit filtrieren. Beweisend ist indessen diese Reaktion für Blut nicht, da sie auch durch Eiter sowie alle tierischen Leukocyten enthaltenden Sekrete eintritt.

Zum forensischen Nachweis von Blutkörperchen eignet sich das Chinin wegen seiner blutkörperlösenden Eigenschaft. Man benutzt dazu eine Mischung von 30 %iger Kalilauge und 0,1 %iger Chininhydrochloratlösung zu gleichen Teilen und verbindet auf diese Weise das Lösungsmittel mit einem Quellungsmittel. Der Mischung werden einige Körnchen Eosin zugesetzt. Die Erythrocyten werden sehr deutlich zur Anschauung gebracht, besonders läßt das Chinin etwaige Kerne scharf abgegrenzt hervortreten; auch die Dellen der roten Blutzellen werden gut sichtbar[1]).

Verhalten des menschlichen Sperma gegen Sublimatlösung; von N. Tarugi[2]). Die Frage, ob es möglich ist, menschliches Sperma nach einem Zeitraum von 20 Tagen in einer Flüssigkeit zu erkennen, die man durch Abwaschen der Geschlechtsteile einer weiblichen Leiche mit 1 ‰ Sublimatlösung erhalten hat, hat Verf. bei Gelegenheit einer gerichtlichen Expertise untersucht. — Fügt man 1 ‰ Sublimatlösung zu menschlichem Sperma hinzu, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der unlöslich in Wasser ist und in der Ruhe sich am Boden des Gefäßes ansammelt. Diese flockige Substanz ist in Alkalien leicht löslich, fällt aber beim Neutralisieren mit Essigsäure wieder aus; in einem Überschuß von Essigsäure löst sie sich auf. Verf. hat nun die klare, über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit und den Niederschlag mikroskopisch auf Spermatozoen und Spermin untersucht. In der Flüssigkeit konnten in keinem Falle (200 wurden untersucht) Spermatozoen nachgewiesen werden, während in dem Niederschlag in allen Fällen Spermatozoen gefunden wurden. Um Spermin in der Flüssigkeit nachzuweisen, ließ Verf. einige Tropfen der klaren Flüssigkeit auf dem Objektträger freiwillig verdunsten, fügte dann einen Tropfen einer 1 %igen Ammonphosphatlösung hinzu und ließ eine Stunde einwirken. In keinem der vielen untersuchten Fälle konnten die charakteristischen Sperminphosphatkristalle nachgewiesen werden, wohl aber in dem

1) Wiener med. Presse 1903, 1749; d. Pharm. Centralh. 1903.
2) Bollet. Chimico-Farmaceut., September 1903.

in etwas Ammoniak gelösten Niederschlage. Schließlich kann man mit dem in 35 %iger Essigsäure gelösten Niederschlage noch folgende Reaktionen machen: 1. Phosphormolybdänsäure erzeugt einen Niederschlag. 2. Phosphorwolframsäure desgl. 3. Gesättigte Chlornatriumlösung desgl. 4. Jodjodkaliumlösung erzeugt die charakteristischen roten Kristalle. 5. Biuretreaktion.

Über den Nachweis verschiedener Blutarten durch spezifische Sera berichtete Minovici[1]). Die Einwände, welche bisher gegen die Methode gemacht worden sind, beziehen sich hauptsächlich auf die Spezifität der Reaktion. Verf. erklärte demgegenüber, daß er während der zwei Jahre, in denen er mit dem Serum arbeitet, störende Trübungen mit einem klaren und wirklich aktiven Serum nicht ein einziges Mal beobachten konnte. Solche Trübungen kamen nur in Fällen vor, in denen er mit einem opaleszierenden, nicht ganz klaren Serum arbeitete, während wirklich aktives, geeignetes Serum ganz klar sein muß. Aber selbst diese, mit ungeeignetem Serum erhaltenen Trübungen, die nur nach längerem Stehen auch mit anderen Blutarten eintreten, können nicht mit den wirklichen, spezifischen Trübungen verwechselt werden, die sofort, einige Minuten nach Zusatz des Serum, entstehen, während die ersteren erst nach Stunden eintreten. Wenn in mit Baumwolle verstopften Reagensgläsern und mit wirksamem Serum gearbeitet wird, kommen solche heterologen Trübungen auch nach 48 Stunden nicht vor. Die Methode ist so empfindlich, daß 3 Tropfen Serum genügen, um in 2 ccm Versuchslösung die charakteristische Trübung zu erhalten. In den Händen eines tüchtigen Sachverständigen ist nach Verf.s Ansicht die Serumdiagnose ein sehr wertvolles Hilfsmittel des forensischen Chemikers.

Praktische Winke für die biologische Bluluntersuchung; von Jeserich[2]). Blutuntersuchungen mit Serum kann nur ausführen, wer sich vorher gut eingearbeitet hat. Daß keiner es wohl unternehmen würde, Blutuntersuchungen zu machen, ohne sich in diese Materie eingearbeitet zu haben, setzt Verf. als sicher voraus. Wer sich dann aber eingearbeitet hat, der kann sich auch auf die Methode verlassen. Verf. extrahiert die Flecken, welche er prüfen will, mit der physiologischen 0,8 %igen oder der doppelt-physiologischen 1,6 %igen Kochsalzlösung. Ein Objekt aus 1879 gab jetzt noch mit aller Sicherheit exakte Resultate, ein Beweis, daß das Alter des Blutes durchaus nicht die Reaktion verhindert. Verf. hat aber auch feststellen können, daß die Reaktion leicht fälschlich eintritt, wenn man sie verschärfen will, indem man sie im erwärmten Brutofen durchführt. Eine kleine Temperaturüberschreitung gibt eo ipso Coagulum. Noch bedenklicher ist es, wenn die Blutflecken schwache Säuren haben und in Zersetzung übergehen. Es liegt auf der Hand, daß die schwache Säurebildung in den zersetzten Flecken Coagulum schwächerer Art erzeugt. Jeder verständige

1) Vortrag, geh. auf dem V. intern. Kongr. f. angew. Chemie zu Berlin 1903; Pharm. Ztg. 1903, 472. 2) d. Pharm. Ztg. 1903, 1011.

Chemiker muß dann eine Gegenprobe in der Weise machen, daß er untersucht, ob nicht etwa durch die Säurebildung allein ein schwacher Niederschlag entsteht und ein stärkerer durch das Blut. Wesentlich ist weiter die Feststellung des spezifischen Gewichts. Man extrahiert ja mit der physiologischen Kochsalzlösung. Daß stärker gesättigte Lösungen in schwächer gesättigten Niederschläge hervorbringen können, ist erklärlich. Wenn man nun ein nicht genau zu einer Extraktionslösung abgestimmtes Serum hat, so können auch auf diese Weise im bloßen Serum Niederschläge entstehen und sind sicher bei Mißerfolgen entstanden; es empfiehlt sich deshalb, stets eine Gegenprobe mit dem Serum zu machen, um zu sehen, ob nicht durch Differenzen der spezifischen Gewichte Niederschläge entstehen. Vorprobe und Gegenprobe sind das erste Bedingnis, um exakte Blutuntersuchungen auszuführen. Wann überhaupt die Serumprobe anzustellen ist und wann sie aussichtsvoll ist, darüber spricht sich Verf. dahin aus, daß, wo die Kristallprobe eintritt, es absolut anzunehmen ist, daß die Serumprobe noch eintreten muß. Verf. kann aber ebenso bestimmt behaupten, daß kein Fall geglückt ist, mit Serum noch das Blut mit Sicherheit nachweisen zu können, in dem die Teichmannsche Probe versagte. Da nun das Serum besonders teuer und schwer herzustellen ist, so wird man zuerst die Guajakprobe machen und dann die exakte Probe mit der Teichmannschen Kristalluntersuchung. Erhält man Kristalle, dann kann man weiter mit Serum versuchen. Bloß auf die eine Probe würde Verf. sich nie verlassen. Der Chemiker muß seine Körper greifbar in irgend einer charakteristischen Form haben. Ein bloßer grauer Niederschlag allein durch Serum genügt nicht, da er auch von dem entsprechenden Eiweiß, Sperma u. s. w. herrühren kann. Man muß zunächst kristallinisch Blutkristalle dargestellt haben, und dann kann man erst weitergehen. Das dritte Coincidens ist dann noch die spektralanalytische Probe, die ja ohne weiteres zutrifft und eintrifft, wenn Blut vorhanden ist. Haltbar macht Verf. sein Blutserum in folgender Weise: Er nimmt ein Probierglas, welches ganz dünn ist, vielleicht 3—4 mm im Durchmesser, macht es steril, bringt das Blutserum mit der Pipette auf den Grund, zieht direkt, soweit es die Wärme vertragen kann, das Rohr kapillar vor der Lampe aus und schmilzt oben zu; bei Gebrauch dreht er es um, bricht die Spitze ganz oben ab und drückt durch die Handwärme tropfenweise das Serum steril heraus. Die Reaktion macht Verf. bei den Versuchen, da es sich meist um kleine Flecke handelt, in aus dünnen Glasröhren hergestellten engen, probeglasartigen Röhren und filtriert nicht das Serum mehr ab, sondern läßt es absetzen und gibt es mit von alten Arsenröhren abgezogenen Spitzen nach Art eines Tropfglases aus einem in das andere Glas. Man bekommt so eine ganz klare Lösung und kann mit relativ wenig Blutserum aus dem Fleck die Reaktion positiv schön durchführen. Als gutes Konservierungsmittel für das Blut hat sich das Chloroform ergeben, Karbolsäure ist bei weitem nicht so gut.

Die Unterscheidung von Menschen- und Tierblut mit Hilfe entsprechender Sera; von Kockel[1]). Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die Methode durchaus nicht absolut zuverlässig ist, da in einem großen Teile der Fälle auch anderes Serum die Reaktion gab.

Vergleichende Untersuchung der Hämatolyse durch die Gifte beim Hund und Kaninchen; von C. Phisalix[2]). Das Vipergift zerstört die roten Blutkörperchen des Hundeblutes viel leichter, als die des Kaninchenblutes, was auf eine Verschiedenheit der Widerstandsfähigkeit der Blutkörperchen gegen das Gift, noch mehr aber auf eine Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des Blutserums zurückzuführen ist. Die roten Blutkörperchen des Kaninchenblutes sind weit widerstandsfähiger als die weißen, und im Blutserum ist überschüssiges, sehr wirksames Antihämolysin enthalten. Dagegen sind die roten Blutkörperchen des Hundeblutes weniger widerstandsfähig als die weißen, und der Sensibilisator des Serums übertrifft an Wirksamkeit das Antihämolisin. — Das Cobragift wirkt im gleichen Sinne, aber bedeutend rascher, als das Vipergift. Das Cobra- und Vipergift verhalten sich indessen dem Hundeblut gegenüber insofern verschieden, als das Hundeblut durch das Vipergift nicht koaguliert wird, während das Cobragift innerhalb 15—20 Sekunden Lösung der roten Blutkörperchen und Koagulation des Blutes bewirkt. Dieser Unterschied in dem Verhalten der beiden Gifte ist auf die Gegenwart einer Oxydase, der Echidnase, im Vipergift zurückzuführen. Die Wirkung dieser Oxydase äußert sich darin, daß durch sie das Hämoglobin rasch in Methämoglobin verwandelt wird, während das Hämoglobin durch das Cobragift in den ersten Stunden wenigstens nicht verändert wird.

Über die forensische Bedeutung der Leberzuckerprobe; von Leo Wachholz[3]). Nachdem Colomb auf Grund seiner Untersuchungen, die er auf Anregung Lacassagnes unternahm, zu dem Schluß gelangte, daß die Anwesenheit von 2—4 % Zucker in der Leber für einen rapiden Tod bei voller Gesundheit, die Anwesenheit von größeren Mengen für Tod in Verdauung, hingegen das Fehlen des Zuckers für langsamen Tod, hohes Fieber und Erschöpfung spricht, haben Lacassagne und Martin[4]) die von ihnen benannte Leberzuckerprobe angegeben. Verf. hat mit dieser Probe Versuche an entsprechendem menschlichen Leichenmaterial und an Tieren angestellt und folgendes festgestellt: 1. Der positive Ausfall der Leberzuckerprobe erlaubt nicht, den Schluß zu ziehen, daß es sich um plötzlichen, gewaltsamen Tod handele, denn es wird derselbe Erfolg in Fällen langsamen und natürlichen Todes beobachtet. 2. Dasselbe gilt für den negativen Ausfall der Probe, indem er noch keinesfalls erlaubt, die Möglichkeit eines gewaltsamen und schnellen Todes auszuschließen. 3. In Fällen von Tod durch Er-

1) D. med. Wochenschr. 1903, No. 4. 2) Compt. rend. 135, 257. 3) Ärztl. Sachverst.-Ztg. 1903, 224. 4) Arch. d'anthrop. crim. 1897, Bd. XII, 446 u. XV, 54.

stickung ist der Zuckergehalt der Leber stets geringer, insbesondere geringer als in Fällen anderer mechanischer Todesarten. 4. Geringer Zuckergehalt der Leber wird auch in Fällen von mechanischem Verblutungstod angetroffen, und dies um so mehr, je länger die Blutung bis zum Todeseintritte dauerte. 5. In Fällen von Vergiftung durch Kohlenoxydgas verliert die Leber alle Kohlenhydrate, die sowohl das Glykogen, wie auch den Zucker, wie dies schon Se. gen. festgestellt hatte. Dennoch aber hat der negative Ausfall der Leberzuckerprobe für die Diagnose des Todes durch Kohlenoxydvergiftung keine Bedeutung. Da er auch in Fällen anderweitiger Todesarten, insbesondere in Fällen anderer Vergiftungsarten erhalten werden kann.

Über Giftfische berichtete Takahaski[1]). Von diesen Fischen, die in Japan oft zur Vergiftung führen, ist jedenfalls das Tetrodon der giftigste. Die Wirkung der verschiedenen Arten des Tetrodon unterscheidet sich nur in Bezug auf die Menge. Das Gift ist am meisten im Eierstock, demnächst in der Leber vorhanden, während die Hoden, die Haut und das Blut viel weniger von demselben enthalten und der Muskel ganz ungiftig ist. Die Giftwirkung äußert sich beim Kaltblütler durch Herabsetzung der willkürlichen und reflektorischen Bewegungen, durch flachere und seltenere Atmung, bis dieselbe schließlich aufhört und vollkommene Lähmung eintritt, wobei das Herz noch eine Weile weiter tätig ist. Bei Warmblütlern beobachtet man außer der Atemstörung bedeutende Herabsetzung des Blutdruckes. Genauere Versuche haben als Todesursache bei der Tetrodonvergiftung gleichzeitige Lähmung des Atem- und des Bewegungs-Zentrums ergeben. Demnach ist eine Heilung bei schwerer Vergiftung als eine ziemlich erfolglose anzusehen.

1) Wiener med. Presse 1903, 825.

Literatur.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. American Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. American Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di farmacotherapia e chimica.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der deutschen pharmac. Gesellschaft.
26. Berichte über Land- und Forstwissenschaft in Deutsch-Ostafrika
27. Berliner klinische Wochenschrift.
28. Bolettino chimico-farmaceutico (Milano).
29. Bolettino farmaceutico (Rom).
30. Botanisches Centralblatt.
31. Botanische Zeitung.
32. British and Colonial Druggist.
33. British Medical Journal.
34. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
35. Bulletin de la société chimique de Paris.
36. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
37. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
38. Bulletin of Pharmacy.
39. Canadian pharmaceutical Journal.
40. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
41. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
42. Centralhalle, pharmaceutische.
43. Chemical News.
44. Chemiker-Zeitung.
45. Chemiker und Drogist.
46. Chemische Zeitschrift.
47. Chemisches Centralblatt.
48. Die Chemische Industrie.
49. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
50. Chemist and Druggist.
51. Comptes rendus.
52. Czasopsmo towarzystwaapté Karck.
53. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
54. Deutsche botan. Monatsschrift.
55. Deutsche Chemiker-Zeitung.
56. Deutsche Medicinal-Zeitung.
57. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
58. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
59. Diarco medica farmaceutico.
60. Dinglers Polytechn. Journal.

61. Druggists Bulletin.
62. Druggists Circular.
63. La Farmacia.
64. Farmaceutik Revy.
65. Farmacien.
66. Farmaceutisk Tidskrift.
67. Farmacista Italiano.
68. Flora.
69. Fortschritte der Medicin.
70. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
71. Gazetta di Farmacia.
72. Gazetta chimica Italiana.
73. Giornale di Farmacia e di Chimica.
74. Gysgyázat (Budapest).
75. Hygienische Rundschau.
76. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
77. Industrieblätter.
78. Journal de Pharmacia (Lissabon).
79. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
80. Journal de Pharmacie d'Anvers.
81. Journal de Pharmacie et de Chimie.
82. Journal de Pharmakologie.
83. Journal für practische Chemie.
84. Journal of the Society of chemical Industry.
85. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
86. Medicinische Neuigkeiten.
87. Milchzeitung.
88. Mitteilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
89. Molkereizeitung.
90. Monatshefte für Chemie.
91. Monatshefte für praktische Dermatologie.
92. Monementa farmaceutico (Rom).
93. Moniteur de la Pharmacie belge.
94. Moniteur scientifique.
95. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
96. Monthly Magazine of Pharmacy.
97. Münchener medic. Wochenschrift.
98. National Druggist (St. Louis).
99. Naturwissenschaftl. Rundschau.
100. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
101. New Idea (Detroit).
102. Notizblatt des Königl. bot. Gartens u. Museums Berlin.
103. Nouveaux remèdes (Paris).
104. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
105. Oesterr. Chemiker-Zeitung.
106. L'Orosi.
107. Pacific Record.
108. Pharmaceutic. Era.
109. Pharmaceutical Journal and Transactions.
110. Pharmaceutical Record.
111. Pharmaceutical Review.
112. Pharmaceutiskt Notizblad (Helsingfors).
113. Pharmaceutisches Journal.
114. Pharmac. Weekblad.
115. Pharmaceutische Post.
116. Pharmaceutische Wochenschrift.
117. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
118. Pharmaceutische Zeitung.
119. Polytechnisches Notizblatt.
120. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
121. Proceedings of the chemical Society (London).
122. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
123. Répertoire de Pharmacie.
124. Revue internationale des falsifications.
125. Revue Medico-thérapeutique.
126. Revue thérapeutique médico-chirurg.
127. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
128. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
129. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
130. Süddeutsche Apothekerzeitung.
131. Svensk Apotekstidning Stockholm.
132. Therapeutische Monatshefte.
133. Tidsskrift for Apothekervaesen Christiania.
134. Tropenpflanzer.
135. L'Union pharmaceutique.
136. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
137. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
138. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie.
139. Weekblad voor Pharmacie.
140. Western Druggist (Chicago).
141. Wiadomosci farmaceutijezne (Warschau).
142. Wiener medicinische Blätter.
143. Wiener Med. Wochenschrift.
144. Wochenschrift für Brauerei.
145. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
146. Zeitschrift für angew. Chemie.
147. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
148. Zeitschrift f. analytische Chemie.

149. Zeitschrift für anorgan. Chemie.
150. Zeitschr. f. Electrochemie.
151. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
152. Zeitschr. f. Hygiene.
153. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.
154. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.
155. Zeitschrift für öffentliche Chemie.
156. Zeitschrift für physikalische Chemie.
157. Zeitschrift für physiologische Chemie.
158. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
159. Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel.

---

b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuheiten auf dem Gebiete der pharmazeutischen Wissenschaften.)

Ahrens, Prof. Dr., Felix. *Gärungsproblem.* Stuttgart 1902, Verlag von Ferd. Enke. Preis 1,20 Mk.

Arends, Apotheker, G. *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten einschließlich der neuen Drogen, Organo- und Serumpräparate.* Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 6 Mk.

Arnold, Prof. Dr., Karl. *Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie.* Als Einführung in die Anschauungen der modernen Chemie. Hamburg und Leipzig 1903, Verlag von Leopold Voss.

Arnold, Prof. Dr., Karl. *Repetitorium der Chemie.* Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich und anderer Pharmakopoeen, namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten. Elfte verbesserte und ergänzte Auflage. Hamburg und Leipzig 1903, Verlag von Leopold Voss.

Aschan, Ossian. *Die Konstitution des Kamphers und seiner wichtigsten Derivate.* Die theoretischen Ergebnisse der Kampherforschung monographisch dargestellt. Braunschweig 1903, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis geh. 3,50 Mk.

Aschoff, Dr., Karl. *Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schwanenapotheke in Bad Kreuznach.* Frühjahr 1903.

Autenrieth, Prof. Dr., Wilh. *Die Auffindung der Gifte und starkwirkender Arzneistoffe.* Dritte stark vermehrte Auflage. Mit 14 Abbildungen. Tübingen und Leipzig, Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Lübeck), 1903. Preis geb. 5,80 Mk.

Bedall, Apotheker, Dr., Karl. *Vorschriften zur gleichheitlichen Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen, welche weder im Deutschen Arzneibuche, noch in dem vom Deutschen Apothekerverein herausgegebenen Ergänzungsbande enthalten sind.* III. Auflage. Im Auftrage des Vereins der Apotheker Münchens bearbeitet. München 1903, Verlag von Jul. Grubert. Preis 3 Mk.

Benedikt, Prof. Dr., Rudolf. *Analyse der Fette und Wachsarten.* Vierte erweiterte Auflage, herausgegeben von Prof. Ferdinand Ulzer. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 18 Mk.

Biechele, Apotheker, Dr., M. *Pharmazeutische Übungspräparate.* Anleitung zur Darstellung, Erkennung, Prüfung und stöchiometrischen Berechnung von offizinellen chemisch-pharmazeutischen Präparaten. II. verbesserte Auflage. Verlag von Jul. Springer, Berlin.

Le Blanc, Dr., Max. *Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Halle a. S., Verlag von Wilh. Knapp. Preis 6 Mk.

Blücher, H. *Auskunftsbuch für die chemische Industrie.* II. Jahrgang 1903. Wittenberg 1903, Verlag von Herrosé u. Ziemsen. Preis geb. 6 Mk.

Borquillon-Limousin, Dr., H. *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1903.* Introduction par le Dr. Huchard. 15e édition. Librairie J.-B. Baillière et fils, 19 c rue Hautefeuille Paris. Preis geb. 2,40 Mk.

Boehm, Prof. Dr., R. *Lehrbuch der allgemeinen und speziellen Arzneiverordnungslehre für Ärzte und Studierende*, auf Grundlage des Deutschen Arzneibuches, der Pharmakopoea Austriaca Ed. VII, cum additamentis, der Pharmakopoea Helvetica, Ed. III und mit Berücksichtigung neuer Medikamente. Dritte völlig umgearbeitete Auflage. Jena 1903, Verlag von G. Fischer.

Böttger, Dr., Wilh. *Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Jonen.* Mit zehn Figuren, drei Tabellen und einer Spektraltafel. Leipzig 1902, Verlag von Wilhelm Engelmann. Preis 7 Mk.

Brückner, Lampe u. Co. in Berlin C. 19. *Die neuen Arzneimittel, ihre chemische Zusammensetzung und Verwendung.* Zusammengestellt nach Fachzeitschriften, sowie nach eigenen Angaben der Hersteller. Berlin 1903.

Bütschli, O. *Untersuchungen über Amylose und amyloseartige Körper.* Sonderabdruck aus den Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg. Neue Folge. 7. Band. 3. Heft. Heidelberg 1903, Karl Winters Universitätsbuchhandlung.

Classen, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., A. *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.* Zweiter Band. Unter Mitwirkung von H. Cloeren, Assistent. Mit 133 Abbildungen und 2 Spektraltafeln. 1903. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis geb. 20 Mk.

Cohn, A. J. *Tests and Reagents chemical and microskopials known by their authors names, together with an index ob subjects.* New-York 1903, Verlag von John Wiley u. Sons. Preis 3 Dollars.

Crinon, C. *Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles.* 10e édition revue et augmentée. Paris, Rueff et Cie. editeurs.

Dambergis, Prof., Anast. K. *Über die Heilquellen Griechenlands.* Athen, Buchdruckerei »Hestia« E. Meissner und N. Kargaduris 1903.

Denkschrift über den Verkehr mit Honig. Ausgearbeitet im Kais. Gesundheitsamt 1903. Verlag von Jul. Springer. Preis 50 Pf.

Dennstedt, Prof. Dr., M. *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke.* Hamburg, Otto Meissners Verlag 1903.

Dornblüth, Dr., Otto. *Die Arzneimittel der heutigen Medizin mit therapeutischen Notizen*, zusammengestellt für praktische Ärzte und Studierende der Medicin. 9. Auflage. Würzburg 1903, Verlag von A. Stuber. Preis 6.80 Mk.

Edelmann, Med.-Rat Prof. Dr. *Grundsätze für die Ausübung der Schlachtvieh- und Fleischbeschau* und insbesondere für die Beurteilung der Genußtauglichkeit des Fleisches bei Schlachtungen im Inlande. Leipzig 1903, Rossbergsche Verlagsbuchhandlung. Preis 0,80 Mk.

Ehrhardt, Karl. *Geographische Verbreitung der für die Industrie wichtigen Kautschuk- und Guttaperchapflanzen.* Halle a. S. 1903, Gebauer u. Schwetschke. Preis 1,20 Mk.

Evers, Dr., Ferd. *Die Fabrikation des Tafelsenfs.* Ausführliche Anleitung zur Herstellung aller Arten Tafelsenf (Mostrich) im Klein- und Großbetriebe. Verlag der Internationalen Verlagsanstalt Friedrich Nanninga Düsseldorf. Preis 3,50 Mk.

Feige, Kreisarzt Dr. *Vorschriften über den Handel mit Giften und Arzneimitteln außerhalb der Apotheken im Königreich Preußen.* Zum Ge-

brauch für Drogenhändler, Kreisärzte und Polizeibehörden. Leipzig 1903, Verlag von Georg Thieme, Preis 1,50 Mk.

Flügge, Prof. Dr., Karl. *Grundriß der Hygiene* für Studierende und praktische Ärzte, Medizinal- und Verwaltungsbeamte. Fünfte Auflage. Leipzig 1902, Verlag von Veit u. Co. Preis 14 Mk.

Friebves, Walther. *Beiträge zur Kenntnis der Guajakpräparate.* Mit einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert. Mit 10 in den Text gedruckten Abbildungen. 1903. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Fröhner, Prof. Dr., Eugen. *Lehrbuch der Arzneimittellehre für Tierärzte.* Sechste, neubearbeitete Auflage. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart.

Fromm, Prof. Dr., Emil. *Die chemischen Schutzmittel des Tierkörpers bei Vergiftungen.* Straßburg 1903, Verlag von K. J. Trübner. Preis 1 Mk.

Frühling, Prof. Dr., R. *Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen.* Sechste umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 133 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1903, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Goris, Dr., Alb. *Recherches microchimiques sur quelques glucosides et quelques tanins végétaux.* Paris 1903, Verlag von A. Joanin.

Grüning, Mag. Wilh. *Studien über Chemie und therapeutischen Wert der offizinellen Eisenpräparate.* Verlag von N. Kymmels Buchhandlung 1902.

Guareschi, Icilio. *Storia della chimica I Amedeo Avogadro.* Turin 1901 November.

Guareschi, Icilio. *Storia della chimica II Faustino Malaguti e le sue opere.* Turin Oktober 1902.

Hanausek, Prof. Dr., T. F. *Lehrbuch der technischen Mikroskopie.* Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Herz, Dr., W. *Über die Lösungen, Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissociationstheorie und das Massenwirkungsgesetz.* Verlag von Veit u. Co., Leipzig 1903. Preis 1,40 Mk.

Helfenberger Annalen 1902. Im Auftrage der Chem. Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich herausgegeben von Dr. Karl Dieterich. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 2 Mk.

Hildebrandt, Dr., H. *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Mit 103 Figuren im Text. Hannover, Verlag von Gebr. Jänecke 1903.

Hlasiwetz, weil. Prof. Dr., H. *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.* Zum Gebrauche bei den praktischen Übungen im Laboratorium. XIII. Auflage, durchgesehen und ergänzt von Prof. Dr. G. Vortmann. Leipzig und Wien 1904, Verlag von Franz Deuticke.

Hofmann, Prof. Dr., Karl. *Die radioaktiven Stoffe* nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Leipzig 1903, Verlag von Joh. Ambr. Barth. Preis 1,80 Mk.

Jörgensen, Prof. Dr., S. A. *Grundbegriffe der Chemie.* An Beispielen und einfachen Versuchen erläutert. Hamburg 1903, Verlag von Leop. Voss. Preis 2 Mk.

Jolles, Dr., Adolf. *Über Wasserbegutachtung.* Leipzig und Wien, Franz Deuticke 1903.

Jürgensen, Dr., Chr. *Prozentische, chemische Zusammensetzung der Nahrungsmittel der Menschen.* Graphisch dargestellt. 2. Auflage. Berlin 1903, Verlag von August Hirschwald.

Der Kaffee. Gemeinfaßliche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzmittel. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 1,40 Mk.

Karsten, Prof. Dr., George. *Lehrbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches* für Hochschule und zum Selbstunterricht. Mit Rücksicht auf das Deutsche Arzneibuch. Mit 528 Abbildungen im Text. Jena, Verlag von Gustav Fischer 1903. Preis geb. 7 Mk.

Kobert, Prof. Dr., R. *Kompendium der praktischen Toxikologie.* Zum

Gebrauche für Ärzte. Studierende und Medizinalbeamte. IX. Auflage. Mit 88 Tabellen. Stuttgart 1903, Verlag von Ferd. Enke. Preis 5 Mk.

König, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., J. *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel.* Erster Band. Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt. Vierte, verbesserte Auflage, bearbeitet von Privatdoz. Dr. A. Bömer. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 36 Mk.

Kohut, Dr., Adolph. *Justus von Liebig, sein Leben und Wirken.* Mit Titelbild, 84 Illustrationen und 2 faksim. Briefen. Verlagsbuchhandlung von Emil Roth, Gießen. Preis geb. 6 Mk.

Kraemer, Prof. Dr., Henry. *A Course in Botany and Pharmakognosie.* New-York und Leipzig 1902, Verlag von G. E. Stechert. Preis 3,50 Dollars.

Kühn, Dr., B. *Physikalisch-chemische Theorien von Prof. Dr. A. Reychler.* Bearbeitet nach der dritten Auflage des Originals. Braunschweig 1903, Verlag von Vieweg u. Sohn. Preis geb. 10 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.* Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten. Dritte, vollständig und vermehrte Auflage. Spezieller Teil: vierter Abschnitt. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss 1903.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Einführung in die Chemie in leicht faßlicher Form.* 2. Auflage. Hamburg 1903, Verlag von Leopold Voss. Preis 3 Mk.

Lebbin, Dr., Georg, und Baum, Dr., Georg. *Das Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 mit den ergangenen Ausführungsgesetzen und Verordnungen im Reiche und in Preußen.* Preis geb. 4 Mk.

S. Levys Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. Vierte verbesserte und erweiterte Auflage, herausgegeben von Prof. Dr. A. Bistrzycki. Mit 40 in den Text gedruckten Holzschnitten. Stuttgart 1902, Verlag von Ferd. Enke. Preis geb. 4,20 Mk.

Losch, Dr. *Kräuterbuch.* Unsere Heilpflanzen in Wort und Bild. 86 in Farbendruck ausgeführte Bildertafeln mit 460 Abbildungen und über 200 Seiten erklärendem Text. Vollständig in 25 Lieferungen à 25 Pf. Lieferungen 1—5. Eßlingen und München, Verlag von J. Schreiber.

Lücker, Dr., Ed. *Pharmakognostische Tabellen.* Verlag von Thomas u. Lothe, Weida 1903. Preis 1,20 Mk.

Lüpke, Dr., Robert. *Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis.* Vierte Auflage. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 5 Mk.

Medicus, Prof. Dr., Ludwig. *Analytische Übungen und Präparate* im Anschluß an die »Einleitung in die chemische Analyse« und das Arzneibuch. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Tübingen 1903, Verlag der H. Lauppschen Buchhandlung. Preis geb. 5,60 Mk.

Meyer, Prof. Dr., Arthur. *Praktikum der botanischen Bakterienkunde.* Einführung in die Methoden der botanischen Untersuchung und Bestimmung der Bakterienspezies. Zum Gebrauche in botanischen, bakteriologischen und technischen Laboratorien, sowie zum Selbstunterrichte. Mit einer farbigen Tafel und 31 Abbildungen im Text. Jena 1903, Verlag von Gust. Fischer. Preis 4,50 Mk.

Meyer, Dr., Hans. *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.* Mit 164 in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 6 Mk.

Meyer, Prof. Dr., Rich. *Jahrbuch der Chemie.* XII. Jahrgang 1902. Braunschweig 1903, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Meyer, Prof. Dr., Rich. *Jahrbuch der Chemie.* Generalregister über die Jahrgänge 1891—1900 (Bände 1—10), bearbeitet von W. Weichelt. Korpsstabsapotheker a. D, Koblenz. Braunschweig 1903, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Mercks Reagentienverzeichnis, enthaltend die gebräuchlichen Reagentien

und Reaktionen, geordnet nach Autornamen, von E. Merck in Darmstadt. Kommissionsverlag von Jul. Springer in Berlin. Preis 4 Mk.

Michinger, Mag. pharm, Friedrich. *Die Geschichte der pharmazeutischen Gesellschaft zu Riga* (zum hundertjährigen Jubiläum) 1803—1903. Riga 1903, Verlag von Ernst Plates.

Möbius, Prof. Dr., Martin. *Botanisch-mikroskopisches Praktikum*. Mit 12 Abbildungen. Berlin 1903, Verlag von Gebr. Borntraeger. Preis 2,80 Mk.

Möller, Prof. Dr., H., und Thoms, Dr., H. *Realencyklopädie der gesamten Pharmazie*. Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte. Begründet von Dr. E. Geissler und Dr. J. Moeller. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. 1. u. 2. Band. Urban u. Schwarzenberg, Berlin und Wien 1904. Preis 18 Mk.

Müller, A. *Bericht des chemisch-pharmazeutischen Laboratoriums der Löwenapotheke in Bad Kreuznach*. Frühjahr 1903.

Mylius, Dr., E. *Schule der Pharmazie*. Herausgegeben von Dr. J. Holfert, Prof. Dr. H. Thoms, Dr. E. Mylius, Prof. Dr. E. Gilg und Dr. K. F. Jordan. Praktischer Teil. III. Auflage. Berlin, Verlag von Jul. Springer. Preis 4 Mk.

Neger, Prof. Dr., F. W., und Vanino, Dr., L. *Der Paraguay-Tee (Yerba Mate)*. Sein Vorkommen, seine Gewinnung und seine Bedeutung als Genußmittel und Handelsartikel. Mit 22 Abbildungen. Stuttgart 1903, Friedr. Grub. Preis geh. 2 Mk.

Oppenheim, Oskar. *Die Gefahren des Fleischgenusses und ihre Verhütung*. In gemeinverständlicher Art geschildert. Kommissionsverlag Braunschweig 1903, von Karl Cnobloch in Leipzig 1902. Preis 1,70 Mk.

Ostwald, Prof. Dr., W. *Die Schule der Chemie*. Erste Einführung in die Chemie für Jedermann. Erster Teil: Allgemeines. Mit 46 Abbildungen. Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 4,80 Mk.

Partheil, Prof. Dr., A. *Kurzgefaßtes Lehrbuch der Chemie für Mediziner und Pharmazeuten*. Anorganischer Teil, erste Abteilung: Nichtmetalle, zweite Abteilung: Metalle. Bonn, Karl Georgi, Universitätsbuchdruckerei und Verlag 1901 und 1903.

Pfeiffer, Geh. Med.-Rat Dr., A. *Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene*. 19. Jahrgang: Bericht über das Jahr 1901. Braunschweig 1903, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Pharmazeutischer Kalender 1904. Herausgegeben von B. Fischer und G. Arends. 33. Jahrgang. I. Teil: Kalendarium, Schreib- und Notizkalender, Hilfsmittel für die pharmazeutische Praxis. II. Teil: Pharmazeutisches Jahrbuch. Berlin 1904, Verlag von Jul. Springer in Berlin. Preis 3 Mk.

Prescher, Johannes, und Rabs, Viktor. *Bakteriologisch-chemisches Praktikum* für Apotheker und Studierende. Kurze Anleitung zur Untersuchung von Harn, Blut, Magen- und Darminhalt, Auswurf, Wasser, Milch, Butter und Margarine. Würzburg 1903, A. Stubers Verlag. Preis 2,80 Mk.

Proelss, Dr., H., und Seel, Dr., E. *Die Dienstverhältnisse der deutschen Militärapotheker*. Ein Unterrichts- und Nachschlagebuch für einjährig-freiwillige Militärapotheker, Apotheker des Beurlaubtenstandes, des Heeres und der Marine. Nach den neuesten Bestimmungen unter Mitwirkung von Dr. Syrée, Varges und Milch bearbeitet. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke 1903. Preis 7 Mk.

Rektořík, Pharm. Mag. et Prov. St. *Praeparata pharmaceutica (composita)* quorum dispensatio jussu ministerii rerum internarum die 17. Dec. 1894 (l. i. a. num 239 art. 1) absque medici praescriptione pharmacopolis liciba est. Omnibus officinalibus pharmacopoeis europaeis et tribus editionibus, quae novissimam pharmacopoeam austriacam praecedunt, adhibitis composuit. Wien, Verlag von Josef Šafář.

Richter, M. M. *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*. Supple-

ment II. Umfassend die Literaturjahre 1901 und 1902. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss 1903. Preis 16 Mk.

Röttger, Dr., H. *Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie.* Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 21 in den Text gedruckten Abbildungen. Leipzig 1903, Verlag von Joh. Ambr. Barth. Preis geb. 12,20 Mk.

Roloff, Dr., Max. *Die physikalische Analyse der Mineralwässer.* Berlin 1903, Verlag von Max Brandt u. Co. Sonderabdruck aus der Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie.

Rost, Reg.-Rat Dr., E. *Borsäure als Konservierungsmittel.* Beiträge zur Beurteilung der Angriffe gegen das Verbot der Verwendung von Borsäure und deren Salze bei der Zubereitung von Fleisch. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 2.50 Mk.

Schedel, Dr., H. *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Chlorbaryums, besonders als Herzmittel.* Stuttgart, Ferd. Enke. 1903.

Schlickums Ausbildung des jungen Pharmazeuten und seine Vorbereitung zur Gehilfenprüfung. Zehnte vollständig umgearbeitete und bedeutend vermehrte Auflage des »Apothekerlehrling«. Herausgegeben von Dr. W. Arnold, Königlicher Hofapotheker, Dr. C. Jehn, Apotheker, A. Roderfeld, Apotheker, R. W. Schlickum, Apotheker. Berlin und Leipzig, Ernst Günthers Verlag. 1902.

Schmidt, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Ernst. *Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.* Zweiter Band: Vierte vermehrte Auflage. Braunschweig 1901, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn. Preis geh. 34 Mk., in 2 Bände geb. 38 Mk.

Schmidtmann, Geh. Ober-Med.-Rat Dr., und Günther, Prof. Dr. *Mitteilungen der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung* in Berlin. Verlag von Aug. Hirschwald. 1902.

Schultz, Prof. Dr., Gustav. *Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe; von Gustav Schultz und Paul Julius.* Vierte umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. Berlin 1902, R. Gaertners Verlagsbuchhandlung Hermann Heyfelder Berlin S.W. Preis geb. 28 Mk.

Seldis, Dr., Rudolph. *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nebst Vorübungen.* Heidelberg 1902, Karl Winters Universtätsbuchhandlung.

Senft, Mag., Eman. *Praktikum der Harnanalyse.* Kurze Anleitung zur Untersuchung des Harnes nebst den bei der Harnanalyse angewandten chemisch-physikalischen Methoden.

Spaeth, Dr., Ed. *Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harnes.* Ein Handbuch zum Gebrauch für Ärzte, Apotheker, Chemiker und Studierende. Mit 75 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel. Zweite neu bearbeitete Auflage. Leipzig, Verlag von Joh. Ambr. Barth. 1903.

Spiegel, Dr., Leopold. *Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen.* Braunschweig 1903, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 20 Mk.

Stange, Dr., Albert. *Das Zeitalter der Chemie in Wort und Bild.* Leipzig, Verlag von P. Schimmelwitz. Lfg. I. Preis 1,50 Mk.

Stich, Dr., C. *Bakteriologie und Sterilisation im Apothekenbetrieb.* Unter Mitwirkung von Dr. med. H. Vörner. Mit 29 Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 4 Mk.

Tarbouriech, J. *Technique des analyses chimiques médicales, industrielles, des produits alimentaires et pharmaceutiques à l'usage des pharmaciens.* A. Maloine, Libraire-Editeur. Paris 1903. Preis 6 frs.

Toeche, Dr., Siegfried. *Zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren.* Berlin 1903, Verlag von S. Mittler u. Sohn.

Vanino, Dr., L., und Seitter, Dr., E. *Die Patina.* Ihre natürliche und künstliche Bildung auf Kupfer und dessen Legierungen. Wien, Pest, Leipzig 1903, A. Hartlebens Verlag. Preis 0,80 Mk.

Vaubel, Dr., Wilhelm. *Lehrbuch der theoretischen Chemie.* In zwei Bänden. Berlin 1903, Verlag von Jul. Springer. Preis 32 Mk.

Vitali, Prof. Dr. *Sei lezioni solle Fermentazoni microbiche ed enzymiche.* Mailand 1903, Verlag des Bolletino Chimico Farmaceutico.

Wagner, Dr., Jul. *Über den Anfangsunterricht in der Chemie.* Leipzig 1903, Verlag von Joh. Ambros. Barth. Preis 1,20 Mk.

Walker, James. *Elementaranorganische Chemie.* Ins Deutsche übersetzt von Margarete Egebrecht und Emil Bose. Braunschweig 1903, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis geb. 4,50 Mk.

Wedekind, Dr. E. *Die Santoningruppe.* Stuttgart 1903, Verlag von Ferd. Enke. Prreis 1,20 Mk.

Wehmer, Reg.- u. Med.-Rat Dr., R. *Medizinalkalender für das Jahr 1904.* Zwei Teile. Verlag von Aug. Hirschwald in Berlin. Preis 4,50 Mk.

van der Wielen, P. *Sterilisatie in de Receptuur.* Amsterdam 1903, Verlag von V. B. Ceuten.

Wilkening, Apotheker, Friedrich. *Kurzgefaßtes Repetitorium der anorganischen Chemie in beantwortender Form.* Weimar, im Selbstverlage des Verfassers. Preis 2 Mk.

Besprechungen.

Mededeelingen uit 'S Lands Plantentuin. L. II. Na dere Resultaten van het door Dr. W. G. Boorsma verrichte Ondersoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch-Indië. Batavia, G. Kolff & Co. 1902.

Das Buch bringt Mitteilungen über Pfeilgifte aus Central-Borneo, über ein neues Strychnos-Alkaloïd (Strychnicin), über Saponinstoffe, ferner Untersuchungsergebnisse über die chemischen Bestandteile einer großen Reihe von Pflanzen aus Niederländisch-Indien.

The Gutta Percha and Rubber of the Philippine islands. By Penoyer L. Sherman, Jr., Ph. D. Manila, Bureau of Public Printing. 1903

Eine monographische Beschreibung von Gutta Percha und Kautschuk auf den Philippinen. Das Buch bringt neben vielen Abbildungen Näheres über die dort vorkommenden Stammpflanzen der beiden Drogen, über die Methoden der Gewinnung, die Handelsverhältnisse, die chemischen Bestandteile und physikalischen Eigenschaften u. dergl. mehr.

I. *New or Noteworthy Philippine Plants.*
II. *The American Element in the Philippine flora.* By Elmer D. Merrill, botanist. Manila, Bureau of Public Printing.

Das Heftchen enthält die Beschreibung einer Anzahl neuer oder beachtenswerter Pflanzen der Philippinen (worunter eine ganze Reihe von Palaquium-Arten), ferner ein Verzeichnis von dort vorkommenden, ursprünglich amerikanischen Pflanzen, die aus wirtschaftlichen oder ähnlichen Gründen absichtlich eingeführt, oder deren Samen zufällig mit Packmaterial oder dergl. dorthin gelangt sind.

A Dictionary of the Plant names of the Philippine islands. By Elmer D. Merrill, botanist. Manila, Bureau of Public Printing. 1903.

Ein Verzeichnis der auf den Philippinen vorkommenden Pflanzen, alphabetisch geordnet 1) nach den einheimischen, 2) den wissenschaftlichen Namen.

Berichte über Land- und Forstwissenschaft in Deutsch-Ostafrika. Herausgegeben vom Kaiserlichen Gouvernement von Deutsch-Ostafrika. Dar-es-Salâm. Band 1. Heft 1—5. Heidelberg 1902, Carl Winters Universitäts-Buchhandlung.

Diese Berichte erscheinen in zwanglosen Heften zu verschiedenen Preisen. Je 30—40 Bogen sollen zusammengefaßt und mit Inhaltsverzeichnis versehen werden. In dem reichen Inhalt der vorliegenden Hefte stößt man auf vieles, was auch für Apotheker von Interesse ist; so findet man z. B. Berichte über den Anbau der Stammpflanzen von Copra, Kaffee, Tabak, Baumwolle, Kakao, Ceylonzimt, Kardamomen, Ingwer, Muskatnüsse, Vanille, über die Gewinnung dieser Drogen sowie von Copal und Kautschuk.

Report of the Superintendent of Government Laboratories in the Philippine islands for the Year Ended September 1. 1903. Bureau of Insular Affairs, war departement.

Der stattliche und mit vielen schönen Abbildungen versehene Band gibt ein anschauliches Bild von der Rührigkeit der Amerikaner auf den Philippinen, die dort chemische, bakteriologische und biologische Laboratorien eingerichtet haben, Menschen-, Tier- und Pflanzenkrankheiten bekämpfen und die Gewinnung wichtiger Drogen, wie Guttapercha, Kautschuk und Kakao, in die richtigen Bahnen zu leiten suchen.

Physikalische und mikroskopische Warenprüfungen von Dr. Karl Hassack, Prof. a. d. Wiener Handelsakademie. Wien u. Leipzig, A. Pichlers Wittwe & Sohn. Ein Leitfaden für die praktischen Übungen im Laboratorium für Warenkunde an kommerziellen und gewerblichen Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht. Mit 152 Abbildungen. Preis geheftet 2 K.

Das inklus. Inhaltsverzeichnis 146 S. starke Buch behandelt kurz aber präzise die physikalische und mikroskopische Untersuchung von Waren aller Art, wie von Edelsteinen, Petroleum, Getreide, Mehl, Zucker, Spiritus, Ölen, Fetten, Wachsarten, Garnen, Papier, Stärke, Genußmitteln, Gewürzen, Holz, Faserstoffen und Drechsler-Rohstoffen. In einem Anhang werden die mikrochemischen Reagentien besprochen. Die Anweisungen und Arbeitsregeln lassen erkennen, daß der Verfasser ein Praktikus ist. Das Buch wird den Apothekern, die sich mit derartigen Untersuchungen befassen, von großem Nutzen sein.

Autoren-Register.

A.

Abba 219
Abderhalden, E. 235. 379
Abegg 482
Abel, J. J. 393
Abraham, H. 521
Ach, Fr. 387
Acheson, E. G. 177
Ackermann, E. 591
Adie 174
Adrian 203
Afzelius 112
Ahrens 347
— C. 114. 521
Aktien-Ges. f. Anilin-Fabrikation 271. 275. 280
Albahary 425
Albert 374
Alcock, F. H. 181
— H. 139. 152. 397
Allard, G. 94
Allen, A. H. 346
Allihn, F. 131. 136
Aloy 323. 334
Altschüler, H. 529
Amar 4
Amhard 271
Anderssen, M. E. 144
Andrews, Launcelot W. 180. 187. 258
Anselmino, O. 260. 278
Anten, H. 421
Argenson, G. 207
Armour & Co. 393
Armstrong 248
Arnold, C. 202. 407. 458. 486
Aronson, H. 388
Arragon, Ch. 607
Arrhenius, S. 382
Arth, G. 156
Arzberger 412
Aschan, J. 67
Aschhoff, K. 429. 433
Asō, K. 584
Aston 28. 93
Aubert, A. 288
Audemard, A. 87
Auerbach, E. 206
Aufrecht 236. 539
Aufsberg, C. 503
Augustin 109
Autenrieth 428
Axenfeld 577

B.

Babcock 484
Baginsky 374
Baier, E. 453
Balland 550. 551. 552. 554. 555. 587
Ballner, F. 637
Bamberger, M. 245. 598
Band, A. 511
Barber 105
Barnal, E. 416
Barnes 12. 368
Baroni, E. 406
Barraja, M. 660
Barral, Ét. 186. 261. 281. 283
Barth 34
— G. 598
Barthel, H. P. 147
— Chr. 473
Bartlett, H. 27
Baseler chem. Fabrik 282
Bassenge 465
Battandier 65
Baubigny, H. 196
Bauer, M. 396
Bauermeister, W. 557
Baumert, G. 540
Baumstark, R. 444
Bayer 167
— K. J. 179
Becker, H. 336
Beckers, G. & Co. 542
Beckmann 305
Beckurts, H. 318. 343. 344. 608
Bedall 125
Beger 459. 539
Behrendt, E. C. 373. 435
Behrens 244
— H. 257
— J. 214. 453
Bell, E. 670
Benario 278
Benassi, P. 263
Bender & Hobein 145
Benecke, W. 3
Benedicenti, A. 70
Bennet 316
— C. T. 214. 304
— Russel 32
Benz, G. 454. 563
Berendes, R. 227
Berg 646
— A. 163
Bergell, P. 280. 281
Beringer 277. 414
Berlioz 271
Bernard, M. 427
Bernegau, L. 39. 113. 644
Bernstein 48
— A. 481
Bertainchand, E. 79
Bertarelli, E. 505. 558
Berthelot 329
Bertherand 7
Bertrand, G. 122. 582. 667
— M. G. 671
Beuttner 98. 402
Beyer 474
Beythien, A. 453. 580. 534. 559. 562. 566. 587. 590
Bial, M. 432
Bialas 185

Bickern, W. 104
Biehringer 276
Biginelli, P. 330
Bilfinger, W. 22
Billon, F. 315
Biltz, W. 153
Bimbi, F. 538. 589
Binz, A. 360
Bischoff 471
— B. 106
Bishop, A. 285
— W. B. 285
Blake, R. F. 640
Blarez, Ch. 613
Blau, H. 72
Blomberg, J. 405
Blum, F. 385
Blunt, W. A. 630
Bocci, L. 205
Bode, G. 597. 624
Bodländer, G. 176
Böck, F. 282
Böhning 338
Boehringer, F. & Söhne 57. 243
Börnstein, E. 265
Bohrisch, P. 453. 530. 534. 559. 562. 590
Bokorny, Th. 4. 373. 376. 547
Bollmann, G. 636
Bolm, F. 453
Bondgest 108
Bonn, A. 495
Boorsma 17. 37
Bordas, F. 485
Bormann 132
Bosscha, J. 74
Boucher 592
Bougault, J. 60. 94. 205. 211. 263
Bougre 592
Bouma, J. 440. 441
Bourcet, P. 447
Bourquelot 60. 61. 94. 96. 380
— E. 4. 41. 251. 373. 397
Boutroux 556
Brachin, A. 75
Bracke, O. 386
Braithwaite, J. O. 38
Brand, Jos. 592
Brandis 71. 106
Branson, W. 430
Brat 432
Braun, K. 373
— Rich. 595
Bredemann, G. 344
Breen, A. G. 492
Brefeld 59
Brieger, L. 18
Briosi, G. 27
Brix 47
Brönsted, J. N. 224
Brouardel 543
Browing 181
Brown, D. 105
Browne junr., C. A. 528. 616
Brühl, J. W. 300
Brünnich, J. C. 660
Bruhns, G. 636
Bruining, B. J. 168
Brunck, O. 155
Brunner 579
Bucci, P. 613
Buchner, E. 374
— G. 454
Büttner, W. 188
Bufalini, G. 351
Buisine 211
Buisson 569
Bujard 508
Bull, H. 123
Bunge 369
Burke, Edm. 563
Burkhard 277
Busch 276
Buschmann, K. 142
Buss, A. 132. 188
Butjagin 622
Butte, L. 30
Buttenberg, P. 454. 491. 501. 505. 531. 535. 536. 558. 563. 575. 578. 581. 587. 637

C.

Caesar & Loretz 85. 89. 95. 99. 106
Calmels 348
Cambe 367
Cari-Mantrand 613
Carles, P. 598. 599
Carlson, E 250
Carnot, P. 115
Carpiaux, Em. 460. 577
Carrez, C. 179
Carter, H. 401
Cassal 544
Cathcart, Pr. 420
Catillon 160
Cauquil 446
Causse, H. 628
Champenois 41
Chapman, A. C. 250. 297
Charabot, E. 286
Charbot 62
Charron, A. T. 574
Chassevant 198
Chattaway, W. 1
Chemische Fabrik Helfenberg vorm. E. Dieterich 417
— — v. Heyden 270
— — Rhenania 467
Chevalier, A. 583
Chevallier 109
de Chrésantignes 396
Christ, G. & Co. 148. 149
Christomanos, A. C. 643
Chuard, E. 610
Chwolles, A. 519. 559
Ciamician 266. 289
Cingolani, M. 638
Cioperoesco 404
— P. 524
Citron 434. 449
Claaß 394
Claret, A. 413
Clark, M. E. 376
Clausen, R. 353
Claussen, N. H. 594
Cloetta, M. 663
Coffignier, Ch. 239
Collin, E. 53
Commanducci, E. 34. 272
Comninos, T. 615
Cone, H. 268
de Coninck, Ö. 256
Connel, W. F. 499
Connstein, W. 507
Conrady 250
Conte, A. 651
Conwentz 21
Cornalba, G. 502
Costa Martius 9
Cothereau 198
Cousin 505
Cousolin-Tamisier 312
Cox, Alvin J. 633
Cramer, E. 133
Crepieux 343
Cronheim, W. 419
Cronstein, W. 378
Cross, C. F. 252
Crouzel 274
— Ed. 42
Cummins 112
Cuniasse 621
Curtel 601
v. Czadek, O. 583. 590

D.

Dahmer, G. 173
Dambergis, A. K. 615

Danilewsky, A. J. 418
Danlos 198
Dannenberg, P. 265
Davoll, D. L. junr. 571
Debourdeaux 461
Dechan, M. 378
Delbrück, M. 373
Delezenne, C. 381
Demande 154
Démichel, A. 600
Denigès 272. 279. 284. 426. 438. 459. 483
— G. 665. 667
Dennstedt 454. 547
Desfourniaux, J. 630
Deslandres 644
Desmoulière, A. 27. 613
Desvignes 367
Deutsche Solvay Werke 177
Dichgans 435
Diels, O. 235
Dienert 631
Diesselhorst, G. 18
Diessenbach, D. 158
Dieterich 12
— E. 25
— K. 35. 128. 395. 539. 648
Dimmock, F. 430
Dinau, T. 74
Ditz, H. 152
Divers 632
Dobbie, J. J. 321. 341
Dokkum 298
Dokutschaew 633
Doléne, R. 610
Dolgich, Jos. 473
Dombrowski, S. 437
Dominikiewicz 466
Donard 550
— E. 62
Donath, E. 140
v. Dorjen, J. 44
Dott, D. B. 31
Dowzard, E. 135. 348
Drawe 580. 635
Drechsel 121
Dreser 411
Dreyfuss, Chr. 641
van den Driesen-Mareuw 76. 542
Droop-Richmond, H. 484
Drysdall 48
Dufaut 569
Dunbar, W. P. 386
Dunham, H. V. 491
Dunn-Patten, W. 560
Dupouy 204
Dupouy, M. 467
Dupré jr. 185
Durand, E. 511
Durien 543. 624!
Duval 44
Duyk 638
— M. 653
Dymond, T. S. 38

E.

East, E. M. 550
Easterfield, T. H. 28. 36. 98
Ebeling, A. 454
Eberle, E. G. 78
Ecalle 107
Effront 596
Eger, E. 257. 258
v. Egloffstein 597
Ehrenfeld, R. 229
Ehrlich, F. 573
— P. 439
Ehrström, R. 539
Eichelbaum, G. 253
Eichholz, W. 492
Eigel, G. 333
Einecke, A. 492
Einhorn, A. 267
Ekenberg, M. 490. 491
Ekroos 169
Ellenberger 487
Ellinger, A. 440. 441
Emich, Fr. 247
van Emster, K. 304
Emter, A. 136
Endemann 197
Engelke, C. 58
Engler 18
Erben, F. 427
Erdmann, E. 221. 283
Erlenmeyer, E. jr. 231
Erlwein, G. 237
Eschbaum, Fr. 143. 428
Etti 87
Ewald, G. 597

F.

Fachinato, Arn. 551
Falk, M. J. 231. 506
Falta, W. 245
Famulener 399
Fanta 149
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 248. 332. 342. 372
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 242. 244. 393
Farnsteiner, K. 454. 458. 491. 501. 507. 531. 535. 536. 557. 563. 565. 575. 578. 581. 587
Fascetti, G. 501. 502
Faust, E. S. 18. 28. 122
Fawssett, T. 357
Fecht 336
Feldmann, P. 274
Fellner, R. 431
Fendler, G. 15. 43. 73. 106. 178. 494. 499. 513. 521. 649
Ferchland 673
Fernau 489
Fernbach 596
Filsinger 577
Fingerling, G. 459
Finkler, D. 361
Firbas, R. 401
Fischer, A. 657
— B. 453. 529. 542. 580. 582. 595. 614. 618. 624. 671
— C. 258
— E. 2. 230. 242. 248 281. 379
— K. 655
Flamand, M. H. 262
Fleurent, E. 554
Fleury 7
Focke, C. 107. 108
Folin, O. 426
Formánek, J. 463
Formenti, C. 542
Forster, A. 454
Fouard, E. 477
Fourneau, E. 321
Fournier, E. 219
Fränkel 36. 371
François, M. 285
Frank 574. 586
Frankforter 25. 96
Franz, Fr. 121
Fraser 18. 28
Freeman, W. G. 67
Freer, Paul C. 454
Frerichs, G. 31. 102. 151. 165. 322. 343. 344. 631
Fresenius, W. 535. 561. 562
Freund, E. 344. 371. 431
— M. 636
Freundlich, J. 506
Freyer, F. 216
Friboes, W. 118. 675
Friedrich, K. 237
— L. 453
Fries, Jos. 596
Fritsche, Fr. & Co. 314

Fritzweiler 259
Fromm, E. 804
Fromme, G. 97. 100
— J. 578. 579
Frouin 881
Fuchs, G. 865. 441
v. Fürth, O. 892
Fujii, K. 114
Fulmer, E. 509

G.

Gabutti, E. 884
Gaillard, M. A. 85
Gair 850
Galli-Valerio 658
Gamgee, A. 871
Ganassini, D. 225. 289. 625. 670
Gane, E. H. 125
Gans 2
Gardner, H. C. T. 109. 198
Gattermann 800
Gaudechon 829
Gautier, A. 162. 864. 600. 666. 667. 668. 669
Gawalowski, A. 148. 484
Geelmuyden 642
Geerligs, H. C. Prinsen 569. 570
Gehe & Co. 29. 84. 288. 285
Geiger, H. 117
Georges 688
Gerber, N. 88. 480. 500
Gerlach, Wold. 445
Gernez, D. 189
Gerrans 544
Ghigi 502
Gilbert, A. 115
Gilg 29
Gill, A. H. 519. 521
Gilson, E. 92. 856
v. Gimborn, H. 565
Girard, A. 604
Giraud 282
Givaudan 267
Glaessner 450
Glage, F. 181
Glatzel, C. 185
Gley, E. 447
Glock 214. 626
Glücksmann, C. 411
Gmulette, J. D. 111
Gnehm, R. 651. 658
Göckel 136. 142. 148. 144
Göhlich 838
Göller, Fr. 91
Goettsch 258
Goddefroy 7
Goldberg, A. 262
Goldmann, F. 228. 270. 889. 485
Goliner 205
Gonnermannn 878. 570
Gonnet, Gablin 588
Goozdenovic, Fr. 455
Gordin 820
Gordon 407
Goris, A. 68
von Gorkom 511
Gotthelf, A. 172. 197
Goulding, E. 65. 291
Gouy 186
Goworuchin, O. 192
Graebe, C. 157. 275
Graefe 201
Graf, G. 595
Graham 515
Gray, C. E. 630
Green 874
Grégoire, A. 460. 628
de Greiff, B. 515
Gresshoff 80. 76. 828. 512
Grete 607
Greuel, G. 144
Griggi, Gioachino 98
Grimal, E. 291
Grimbert 249
Grimshaw 12
Grittner 685
Gröger, M. 199
Gröning, G. 528
Groschuff, E. 218
Gross-Bohle, H. 626
Grünhut, L. 561. 562. 611
Grüning, W. 869
Grüters 178
Gruner 118
Grunow, A. 805
Gruszkiewiez 286
Grzybowski L. 571
Guedras, Marcel 47
Gürber, A. 490
Guerbet 417. 421
Guérin 265. 850
Guezda 441
Gunning 569
Gutbier, A. 166
Gwiggner, A. 189

H.

Haack, R. 626
v. d. Haar, A. W. 16. 116. 648
van Haarst, J. 479
Haas, Br. 454. 600. 616
Habermann, S. 229
Haenle 576
Haensel, H. 31. 55. 293. 294. 297. 298. 803. 807. 809. 811. 815. 817.
Hafner, A. 281. 496. 506
Hahndorf 118
Haigh, L. D. 206
Halberg 895
Haldenwanger, W. 146
Hall, E. V. 401.
— W. A. 481. 491
Hallauer, B. 442
Halphen 600
Hamburger 182
Hanow, H. 591. 596
Hanriot 198
Hansen, J. 472
Hanson, N. 654
Hantke, E. 598
Hanus, J. 590
Harding, H. A. 499. 500
Hardy 848
Harley, V. 35
Harmsen 58
Harnoth, A. 478
Harries, C. 10. 396
Harrison, F. C. 201. 350. 499
Hart, E. B. 500. 501
Hartig 59
Hartner, G. 140
Hartsen 96
Hartwich, C. 1. 5. 48. 85. 117
Harvay, S. 269
v. Hasslinger, R. 161
Hastings 467
Hauers, E. 461
Haverkamp, K 54
Hayashi 122
Hebebrand 588. 622
Hebert 212
Hébert, A. 121
Heckel, Ed. 74. 80. 109
Heckmann 458
Hegewitch 408
Hehner, O. 506
Heine & Co. 287. 296. 809
Heinemann, Ad 276
Heinze, B. 541
Heiso 541
Helch, H. 412
Heller, O. 406
Helm, O. 25
Helmers, O. 367
v. Hemmelmayr, Fr. 355
Hempel, H. 453. 580. 584. 559. 590
Henderson 221

Henderson H. J. 112
Hendrixson 199
Henle, Fr. 185
Hennigs 59
Henrich, F. 153. 265
Henriet, H. 632. 645
Henry, L. 219
Henseval 524
Henze, M. 121
Heraeus, W. C. 130
Hérissey 41. 61. 96. 251. 373. 380
Hertkorn 13. 514
Herz, W. 175
Herzfeld, A. 568. 570
— H. 525
Herzig 347
Herzog, H. 219
Hervieux, Ch. 439
Hesse 295
— A. 312
— O. 51
Hett, P. 114. 521
Heupel, A. 650
Heyl, G. 30. 54. 341. 345. 648
Hildebrandt 278
Hilger, A, 1. 358
Hill, C. 371
Hille, W. 329
Hills 368
Hinden 182
Hinsberg, O. 56
Hinterskirch 646
Hirai, H. 252
Hirn, R. 110
Hirsch,A. 657
Hirschberger 2
Hirschsohn, E. 22. 24. 33. 34. 35. 46. 262. 513.
Hittcher 502
Hlasiwetz 34
Hock, K. 284
Hockauf, J. 38. 210. 551
Hodgson, S. H. 109
Hodurek, R. 280
Höft 481
Hölzle 150
Hönig 158
Hoffmann, A. 246
— J. F. 596
Hoffmann-La Roche & Co. 366
Hoffmeister, C. 69
Holde, D. 111. 233. 234. 649. 651
Holmes, E. M. 17. 105. 116. 618
— J. 208
Holzapfel, K. 146
Holzmann, E. 495
Hommel 369
Hooper, D. 88
Hopkins, C. G. 550
Hormuth, L. 134. 136
Horoszhiewich, St. 660
Hotter, E. 540. 566
Houstan 464
Huchard 271
Hübner, W. 602
Hüfner 370
Hugershoff 480
Hughes, J. A. 404
Hummel 87
Husemann 42
Huwart, J. 507

I.

Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni & Co. 386
Idris 643
Imbert 332
Imhoff, W. 112
Impens 208
Inglis, I. K. H. 155
Innoye 425
International Acheson Graphite Company 176
Issleib 1. 333. 415
van Itallie, I 397. 517
Iwasaki, H. 585

J.

Jablin-Gonnet 563
Jacabhazy, S. 268
Jackson, John R. 29
Jacobi 122
Jacquet 370
v. Jambowski 660
Jaeckel 336
Jaffé, M. 437
Jalowetz, I. 597
Javillier, M. 377
Jean, Ferd. 37. 504
Jedermann, R. 82
Jensen, O. 493
Jeserich 579. 677
Johnson, C. W. 335
Joice, T. G. 332
Jolles, A. 136. 245. 362. 429. 445. 447. 487. 489
Jollymann, W. H. 638
Jones, V. 510
Joos, A. 390
Jorbes, Fr. B. 628
Jorissen, A. 209. 345
Jowett, D. 347
Juckenak, A. 505. 559
Judin, A. 644
Jumelle, H. 29
Jungclaussen, C. 195
Juritz 29
Justus, J. 160

K.

Kabrhel, G, 626
Kämmerer 530
Kämnitz, M. 475
Kaiser 254
— A. 628
Kaiser & Gundlach 146
Kalle & Co. 174. 282
Kallmeyer & Co. 449
Kampa, A. 615
Kangers 355
Kaniss, A. W. 480
Kanitz 216
Kannegiesser 141
Kaplan 140
Kartschewski 540
Kaserer, H. 611
Kassner, G. 655
Kastle, J. H. 376
Kathreiner, F. 587
Kattein, A. 641
Katz 169. 579
Kauffeisen, Pierre 43
Kaysser, O. 538
Keimazu, K. 290
Kelhofer, W. 607
Kelly 201
Kerkow, P. & Co. 305
Kernheim 423
Kerp, W. 458
Kersting 178
Keutmann, L. 400
Khouri, M. 7
Kielbasinski 654
Kilian, Fr. 147
Kimmer 487
Kimura, T. 103
Kinner 174
Kionka 531. 673
Kippenberger, C. 161. 320. 342. 660. 665. 671
Kitt, M. 507
Klein 464. 526
— H. 456
— J. 455
Kleine 173. 192
Kleist, H. 286
Klenk 274
Klieneberger, C. 143
Klimont, J. 58
Klobb, F. 38. 235
Klopfer 540
Knez-Milojkovic, D.M. 502

Knorr, L. 337
v. Knorre, G. 185
Kobert, R. 170. 257. 284. 286. 637. 662. 670
Koch, A. A. 593
— E. 180
Kockel 679
König, J. 462
Königsdorf, H. 554
Körner 79. 148
Kolle, W. 386
Kollo 190. 468
Komarowsky, A. 619
Kondakow 305
v. Konek, Fr. 457
de Koninck, L. L. 681
Koritschoner 24
Koske, F. 258
Kosutany, Th. 552. 554
Kowalepskaja 450
Kräger, J. 161
Kraemer 457 651
Kraft 646. 649
— F. 401
Kraus, A. 528
Krauss, L. 248
Kreis, H. 231. 458. 496. 506. 524. 569. 574. 615
Kremel 36. 404
Kremers, E. 286
Krüger, M. 230. 422
Krug, W. H. 462
Kruse 385
Kryz 419
Kühling, O. 222
Kühsel, P. 145
Küspert, F. 202
Küster 152. 178
— F. W. 173. 240
Küttner, S. 565
Kufferath, A. 360
Kunz-Krause, H. 372. 415
Kunz 605
Kunze 215
Kupcis 201
Kurrer, A. 144
Kurzwelly 384
Kutscher, Fr. 459. 532
Kwisela, A. 57

L.

Labadie-Lagrave 338
Labbé 62. 550
Laboue 62
Lacassagne 679
Lachmann, A. 160
Lagerheim, G. 463
Lahache 515
Lake, E. R. 561
Lam 476. 481
Lamal 60
Lammert, H. 538
Lampe, H. & Co. 598
Landsberg, G. 422
Landsiedl, A. 245. 598
Lange 654
Langkopf, O. 215
Langstein, L. 369
Lapp, V. 598
Laptes 465
Laqueur, E. 368
Lauder, A. 321
Laue, A. 455
Laukow, Fr. 623
— R. 623
Lauterwald, Fr. 482
Lavialle 90
Laves, E. 152. 433. 435. 503
Leach, A. E. 486. 497. 573
Lebbin 92
Lebeau 181
Lecomte, Henri 80
Lecuver 412
van Leersum 97
Lees, Fr. H. 109
Léger 68. 84. 120. 352. 353
Leger, M. E. 15
Legewisch, C. H. 17
Legler 218
Lehmann 205
— K. B. 659
Lehrmann, W. 608
Leibholz 87
Leigthon, A. E. 643
Leins 579
Lemaire, P. 52
Lemme, G. 217
Lendner, A. 44
Lendrich 137
— K. 454. 491. 501. 531. 535. 536. 558. 563. 575. 578. 581. 587
Lenher 323
Lenz, W. 7
Leschtschenko 585
Letts 640
Lenormand, C. 627
Leuchs, H. 230
Leupold, Cl. 636
Levene, P. A. 368
Levrat, D. 651
Lewin 17. 90
Lewis, S. Judd. 403
Lewkowitsch, J. 505. 507. 514. 520
Ley 435. 575
Lidow 493
Liebreich, O. 546
Liechti, P. 168
Lindet 474. 484. 556. 604
Lindner 591
— P 624
Ling, A. 596
Lintner 597
Liotard, E. 403
Litterscheid, F. M. 187
Lochmann, R. 172
Löwenbach 447
Lohmann 47
— A. 345
— H. J. 31
— W. 358. 643
Londer, A. 341
Long, J. H. 419. 427
Loock 466. 495
Looss 604
Lopes 6.
Lorenz 387
Lorenzon 403. 414
Lorimer & Co. 332
Lott, F. E. 269
Lowin, K. 345
Lucas, E. W. 405
Lüdy, F. 205
Lühn, F. 87
Lührig, H. 493. 530. 532
Lumière, Aug. 406
— Louis 406
Lunge, H. 152
Lushington 106
Lyon, W. 312
Lyons 399
— A. B. 320
— B. 435

M.

Macgregor, J. 637
Magnanini, H. 611
Mai, J. 659
Maiden, J. 77
Maisch 7
Majert, W. 216. 232
Malacarne, M. 646
Malfatti, H. 459
Mallée 549
Malmendier, C. 150
Manasse, O. 299
Manceau, E. 599
Maneuvrier, G. 599
Manget 546. 630
Mann, E. W. 126
— Harold 584
— W. 654
Mannich, C. 289

Manseau 279. 334
Mansfeld, M. 454. 498. 556. 583
Mansier 154
Maquenne, L. 52
Marcello, F. 272
Marcusson 284. 507. 509
— J. 650
Margosches, B. 152
Marion 546. 630
Marmorek 389
Marpmann 475. 531
— G. 574
Marquardt, A. 193
Marrassini, A. 424
Marschner, A. 164
Marshall, J. 173
Martenson 146. 467
Martin 679
— E. 599
Martz 275
Marx, H. 286
Mastbaum, H. 606. 622. 649
Mathieu, L. 620
Matolcsy, N. 193
Matruchot, L. 60
Matthes, H. 151. 532. 538. 573
Mauthner, J. 234. 235
Mayer, A. 423
v. Mehring 208
Mehring, H. 134
Meillère 672
— G. 351
Meinl, J. 581
Meisenheimer 374
Mentzel, C. 202. 407. 458. 486
Menzer 388
Merck, E. 193. 217. 326. 345. 398
von Mering 248
Merk, Bernh. 226
Merkens, W. 358
Merl, Ph. 269
Messner, J. 326
ter Meulen, H. 512
Meunier, G. 573
Meyer 347. 510. 675
— P. 251
— W. 580
Michonneau 264
Micko 534
— K. 533
Miller 193
Mindes, J. 275
Minovici 677
Mitchell 588
Mitchell C. A. 222. 506
Mittasch, A. 674
Mittlacher 92
Model 19
Modrakowski, G. 115. 422
Möller 59
Möslinger, W. 604
Moest 206
Mohr, O. 592
Moissan, H. 135. 643
Molle, Th. 27
Monhaupt, M. 634
Monheim 576
Monti 598
Moor 426
— C. G. 1
— Wm. Ovid 664
Moore, R. W. 185
Moos 532. 671
Morgen, A. 459
Moro, E. 482
Moschkowitsch, H. F. 108
Moser, O. 411
Moulin, A. 81
Moureu, Ch. 346. 644
Müller 64
— A. 632
— F. 338. 460. 582. 589. 573
— J. 443
— R. 40
— W. 318
Münzer, E. 57. 485
Munson 560
— L. S. 507. 521
Muraro 544
Murmann, E. 190
Murnbray, R. G. 42
Musciacco, G. 523
Myers, E. C. 630
Mylius, F. 361

N.

Nachtigall 265
Naegeli 55
van Name, G. 241
Naphta - Produktionsgesellschaft Gebr. Nobel 650
Nathan, L. 594
Naumann, K. 262
Naumova, S. 525
Naylor 198
v. Neander, E. 518
Nelson, B. E. 149
Nenckè, L. 471
Nernst 482
— W. 140
Nerthney, J. B. Mc. 660
Nesso, A. J. 538
Nestler 585. 586. 588
— A. 64. 69. 583
Netolitzky 110
— Fr. 587
Neuberg, C. 251
Neufeld 498
Neuhaus 284
Neumann 116
— A. 423
— Fr. 581
— O. 596
— R. O. 538
Neumann - Wender 374. 485
Nicloux 210. 448
Niederstadt 623
Niemann, F. 305
Nierenstein, E. 449
Nieuwenhuis, A. W. 17
Nitta, N. 389
Noelle, A. O. 129
Noerr, W. 565
Noll, Herm. 627
v. Noorden 546
Nordenskjöld, J. 593
North 198

O.

Obst 623
Oesterle 10
— O. A. 357
Ogden 588
Olig, A. 465
Omeis, Th. 455. 612
Oppenheim 447
— M. 424
Orient, J. 268
Orlow, S. 531
Ortlieb, G. 398
Ost, H. 643
Ostertag 387
Osterwalder, A. 610
Oswald, A. 364
Otto, R. 386
Ottolenghi, D. 552
Ottow, W. M. 354

P.

Page, R. H. 216
Pagnini, P. 630
Paisley 197
Palmer, Dabrey 61
Panchaud 50. 318
Pape, Th. 622
Paraschtschuk 473
Parenti, C. 555
Parr 457
Parry 303. 316

Parry, E. J. 286
Parone, E. 294
Parsons, Ch. L. 598
Partheil, A. 602. 657
Passburg, E. 542
Passmore, F. W. 285
Passon, M. 179
Pasternak 199
Patein 442. 569
Paterno, E. 638
Paterson 101. 103
Pauly, H. 137
Peckolt 5, 44
Pedersen, C. 459
Pelet 360
Pellens, A. 585
Pellet, H. 573
Pelletier 79
Penndorf, O. 53
Perkin 87. 360
— F. M. 160
Perkins, J. 73
Perédès, F. 87
Perrot, E. 72
Peter, Albin 455
— R. 395
Peters 634
— W. 31
Petersen, Jul. 162
Petruschky, J. 639
Pfeiffer, Th. 461
Pflanz, W. 637
Pflüger, E. 527
Phelps, J. K. 633
Phisalix 679
— C. 122
Pick, P. 498
Pictet, A. 215. 343
Piorkowski, M. 88
Pip, W. 137
Piutti, A. 34
Planès, P. 175
Plázk, Fr. 354
Plugge 37
Podczaski, Th. 471
Polacci, Gino 3
Pollak 375. 597
Pollard, Evelyn W. 44
Pollatscheck 511. 582
Polstorff 60
Popp, G. 624
Porcher 436
— Ch. 439
Pouchet 109
Power, Fr. B. 109
Pozzi-Escot, M. Emm. 609
Pratt, G. H. 628
Prescher 131
Prescher J. 443
Preuss, P. 1
Prentice 221
Prior, E. 455. 595. 596
Pröscher 388
Proskauer 637
Prothière, E. 162
Pschorr 336
Punzmann, R. 537
Pusch, H. 639

Q.

Quantin 623
Quartaroli, Alfredo 460
Quennessen, L. 182
Quensel 672
Quesneville, G. 476

R.

Raab 196
Racine, R. 531
de Raczkowski, S. 485
Radermacher 138
Raikow, P. N. 191
Ramsay 10
Ransom, F. 112
Raphael, P. 396
Rapp 374
— R. 417
Rathke, B. 166
Ratzlaff, E. 499
von Raumer 566
— E. 636. 637
Rebuffat, O. 635. 644
Reeser Margarine-Fabrik 498
Reich, O. 422
Reichard 171. 184. 385
Reichelt, F. 538
Reidiger, Fr. 135
Reik, Rich. 181
Reinke 377
Reinsch, A. 453. 496. 531. 532
Reissner, O. 448
Reuter, L. 218
Richard 238
Richardson, A. 158
— F. W. 654
Richter 480
— Albr. 550
— E. 245
Riedel, J. D. 236. 359. 415
Riegler 170. 327
— E. 217. 433. 439. 448
Riehl 71
Rieke, R. 461
Riemer, C. 415
Riesenfeld, H. 140
Rieter, E. 480
Riiber, C. N. 144
Rimini, E. 505
Ritter, E. 168
Robin, L. 184
Rodillon, G. 284
Rodwell, H. 411
Roesler & Co. 150
Rössing, A. 573
Rössler, O. 442
Rogovin 420
Rohn 166
Rolants, E. 640. 641
Rollin 338
van Romburgh 9. 298
Romijn, G. 645
Rommel, O. 490
— W. 595
Roncali, F. 623
Rondélli 219
Ronkarz, C. 147
Roos, E. 56
— J. 278
Rosemann 482
Rosenau, M. G. 383
Rosenberg, S. 430
— W. 415
Rosenthaler, L. 36. 74. 222
Rosin 249
Rossel 443
— O. 675
Rost, E. 546
Rothe, E. 416
Rothenfusser, S. 1
Rotschy 343
Roxburgh 46
Rubinstein 490
Rubner, M. 529
Rümpler, A. 236
Rütgers, Rud. 265
Ruoss 273
Rupp 655
— E. 163. 168. 186. 188. 194. 220. 238. 248
Ruppin, E. 643
Rusby 45
Russel 467. 484
Rust, C. 224
Ryan, A. 173
Rychnovsky 227. 264
Rzegocinski, B. 660

S.

Saal, Otto 35
Saare 624
Sabattini, Lic. 612
Sachs 142
Sachsse, E. & V. 308

Sack 76
— A. 255
Sack, J. 43. 72. 511
Sackur, O. 368
Saenger, M. 147
Sage 124
Saiki 425
Sakzewsky, F. 150
Salant, W. 665
Salazkin 450
Salkowski 111
— E. 420. 437
— H. 437
Salm, A. J. 434
Samelson, S. 453
Samojloff, A. 644
Sanchez 104
Sandberg 527
Sandes 116
Anglé-Ferrière 621
Santessen, G. 53
Santi, L. 658
Sardo, S. 34
Sarnow 457. 651
Satava, J. 597
Saul, E. 468
Sawa 502
Sawamura, S. 561
Scala, A. 502. 552
Schab 2
Schacherl, G. 463
Schaer, E. 433. 675
Schaerges 366
Schaffer 453. 659
Scheermesser, W. 133
Schiavon, G. 215
Schick, K. 189
Schidrowitz 625
Schiedt, A. 238
Schiff 218. 449
Schimmel, H. 132
Schimmel & Co. 40. 288. 289. 290. 291. 292. 294. 296. 300. 303. 304. 307. 308. 310. 313. 314. 315. 316
Schimoyama 290
Schindelmeiser 305. 659
Schindler, J. 569
Schirokich, J. 494
Schittenhelm, Alfr. 422
Schlagdenhauffen 74. 109
Schlechter, R. 9
Schlegel, H. 454. 515. 520
Schlesinger, W. 444
Schlicht 42
— A. 241
Schloßberg 155
Schlossmann, A. 482
Schlotterbeck 82. 344
Schlumberger 545
Schmatolla 255. 407. 410
Schmidt, A. 389. 446. 455. 636. 666
— C. H. L. 363
— G. 23
— H. 528
— J. 395
Schmidt & Brösel 146
Schmidt, G. & v. d. Eltz 142
Schmitt 119
Schmitz-Dumont 464. 590
Schneider, P. 164
Schnitzlein, K. 597
Schoch, E. P. 189
Schönrock, O. 571
Scholz 576
— H. 438
Schoof, F. 641
Schoorl, N. 258
Schröter 118
Schüder 637. 638
Schütz, Alb. 382
Schuftan, G. 560
Schulte, W. 453
Schulte-Bräuninghaus, C. 471
Schultheß, H. 425
Schultz, R. 640
Schultze 254
Schulz 362
Schulze, E. 21
— J. H. 596
Schulz-Schulzenstein 640
Schumacher, H. 140
— Th. 453
Schumacher-Kopp 624
Schumann, K. 112
Schwarz, Fr. 454. 520. 574
Scott-Smith 346
Scudder, H. 154. 278
Searl, A. 585. 586
Seegen, J. 451
Seeliger 254
Seger, H. 183
Seifert 603. 606
— W. 611
Seiler 508
Selckmann 159
Seliwanow 277
Sellier, G. 426
Selter, P. 490
Sendtner, R. 559
Senft, E. 33. 66. 661
Senning, A. J. 527
Senter, G. 368
Servais, L. 124. 525
Sertz 132
— H. 134
Seyd, Fr. 407
Seyler 395
Sherman 231
Shermann, H. C. 476. 506
Shutt, Th. 574
Sibille 611
Siboni, G. 412
Sicherer 411
Sieber 383
Siebert & Kühn 130
Siedel, J. 474
Siedler 152
— Fr. 467
— P. 82. 90. 539
Siegfeld 470. 475. 478. 479
Siegfried 533
Siemssen 662
Sieveking, G. H. 674
Sigalas 52
Silber 266. 289
— M. 643
Silberberger, R. 164
Silberschmidt, W. 467
Simnitzki, S. 365
Simon, L. J. 225
— M. L. J. 167
— N. 85
Simons, J. 556
Sing, Puran 120
Singer, H. 421
Sion 465
Sisley, P. 652
Sjollema 492. 516
Sklarek, Br. 220
Skraba, A. 191
Slade, H. B. 63
Slimmer, M. 375
v. Slyke, L. L. 500. 501
Smales 71
Smith, B. 486
— G. A. 499
— H. G. 292
— L. H. 550
— R. Greig 251
— W. 626
— W. A. 518
Sobrero 80
v. Soden, H. 287
— K. 287
Sörensen 223
— L. 459
Sollied 597
Soltsien, P. 133. 252. 503. 509
Sommer 202

Sonntag 461
Spaeth, E. 568. 567
Sperling, Fr. 331
Speroni, C. 277
Spieckermann, A. 465
Spiegel, L. 195. 206. 262. 352
v. Spindler, O. 591
Spitta 645
Spivey 36
Springer, E. 458
Stäger, R. 58
Stanek 228
Stapfs 95
Starke, M. 149
Stead, J. C. 110
Steinegger, R. 482
Steinheil, H. 410
Steinmann, A. 579
Steinmetz, St. 557
Stempowski 21
Steuber 18
Steudel, H. 459. 532
Stevens, B. 94
— H. B. 405
Stevenson, H. E. 38
Stich, C. 146. 168. 417. 644. 657
Stiebel 136
Stillman, J. M. 638
Stoklasa 373
Stolba 178
Stolle, F. 573
Straub, W. 169
Strauß 144. 515
Strohmer, Fr. 454. 560. 568
Strunck 289
Strunk 62. 317
Struve, H. 229
Strzyzowski, C. 457
Studer, B. 23. 25
Stüber 666
Stuhlmann 65. 96
Süss 550. 595
Suffet, C. 662
Suida, W. 234. 235
Summers, S. L. 243. 267
Sundstrom, C. 457
Surre 321. 613
Swanlund, J. 117
Swaving 473
Székely, S. 489
Szilágyi 614

T.

Tait, J. 226
Takahashi 680
Tambon 521
Tamen-Haga 632
Tammes, T. 133
Tanner, A. E. 334
Tanret, C. 77
Tardivi, H. 324
Tardy, E. 292. 293. 311. 312
Tarugi, N. 666. 667. 674. 676
Tauber, S. 280
Tebb, M. Chr. 361
Tervet, J. N. 135
Thamm 1
Thayson 649
Thiel, A. 186. 240
Thörner, W. 454
Thomann 417
Thompson 274
— G. W. 517
Thoms, H. 265. 289. 306. 397
Thomson, W. 669
Thon, E. 139
Thorpe 618
— E. 208
— T. E. 669
Tichomirow, W. 63. 64
Tiemann 62. 455
Tillie 18. 28
Timm, H. 616
Tinkler, C. K. 341
Titus 328
Tixier, M. Ch. M. 255
Tjaden 466
Tollens 2
— B. 461
Tolman 560
— L. M. 507. 521
Tong 12
de Toni, G. B. 70
Tonzing, C. 527
Totton, J. S. 640
Totze, M. 662
Trapani, P. 95
Traphagen, F. W. 563
Traqair, J. 252
Traube 144
Trastour 662
Treadwell, F. P. 598
Treff 287
Treupel 240
Trillat 608. 613. 622
Tromsdorff 96
True, Rodney H. 71
Trunz 484
Tschirch, A. 10. 21. 23. 24. 25. 35. 46. 91
Tsujioka, G. 88
v. Tubeuf, C. 58
Tucker, W. G. 548
Tufts 519
— Ch. G. 521
Tunnicliffe, F. W. 407
Turro, R. 383
Tusini, Fr. 527. 609

U.

Uhlenhuth 391
Uhlmann, W. 1
Ujhelyi 487
Ule, E. 11
Ullmann 5
— F. 276
Ulrich 141
— Chr. 565
Umney 14. 307
— J. C. 291. 302
Ury, H. 446
Utz 75. 270. 312. 351. 468. 469. 470. 496. 506. 520. 675

V.

v. Vahlen 673
Vaillard 637
Valeur, A. 346
Vallée, C. 5
Vanderplancken, J. 492
Vandevelde, A. J. J. 492. 642
Vanino 218. 220
Vanzetti 79
Varges 537
Ventre-Pascha 249
Verda 508
Verhelst 595
Viard, G. 200
Vieth, P. 256. 454. 475. 477. 495
Vignon 253
Vinassa, E. 454
Vincent 280
Viron 673
Vitali 165. 179. 670. 674
Vörner, H. 71
v. Vogel, A. 60
Vogl, A. 64
Voigt 14
Volhard 163
Volpino, G. 553
Voltolini 424
Vongerichten, E. 338
Voorthuis, J. A. 645

W.

de Waal, W. 271
Wachenfeld & Schwarzschild 142

Wachholz, L. 679
v. Waegeningh, E. 498
Waegner, A. 203
Wagner 212
— B. 151
— T. 470
Wagschal 659
Wahgel, G. 583
v. Wahl, K. 543
Wainarowskaja, S. 525
Walbaum, H. 289
Waldbauer, J. 185
Walker 644
de Wall, J. W. 241
Mc Walter, C. 392
Walters 198
Walther, J. 288
Wangerin, A. 91. 664. 665
Warburg, O. 73. 106. 112
Wardleworth 91
Warnecke, G. 195
Wartenberg 8
Wassermann 382. 385. 387
Watkins 82
Watts, Francis 86
— G. 95
Wauters 592
Weber, C. O. 11
— Ew. 469
— K. 582
— Theod. 201
Wedekind, E. 210. 358
Weems, J. B. 630
Wefers-Bettink 16. 17. 30. 126. 578
Wehmer 541
Weigel, G. 14. 39. 83. 88. 123
Weigmann, H. 474
Weil, L. 46. 358
Weis, E. 26
Weiser, St. 548
Weiß, E. 102. 115
— Fr. 374
Weißbein 540
Weißgerber, R. 254
Weissmann 674
Welmans, P. 505. 574. 577. 579. 581
Wenderoth, G. 145
Wendts Zigarrenfabriken A.-G. 655
Wessely 196
Weyrich 392
Whitby 237
White, A. 191
— E. 87. 413
— M. E. 411
Wiebelitz 126
Wiechmann, F. G. 570
Wiede, F. 157
Wiedmann 672
— F. 137. 493. 530. 532
v. d. Wielen 305. 310. 340. 400
Wigner 211
Wijne, A. J. 218
Wijs, J. J. A. 123. 511. 512. 513
Wikander, E. H. 135
Wilbert, M. J. 66. 408
Wiley 561
— H. W. 570
Willstätter, R. 157. 321. 333
Wilms, J. 554
Windaus, A. 235
Windisch 562. 566. 616
— K. 599. 600. 601. 602. 603. 611. 622
— Rich. 487
Wingers 240
Wingler, A. 454
Winkler, L. W. 629. 685
Winogradow, A. 464
Winteler, F. 183
Winton 588
— A. L. 551
Winzheimer 90. 351
Wirthle 469. 601
Wislicenus, H. 134
Witte 547
Witte, R. 178. 182. 186. 257. 258
Wittemann, J. Fred. 595
Wobbe, W. 151. 154. 159. 162. 164. 181. 209 227. 232. 252. 331. 397. 414
Wolf, K. 384
Wolff 125
— A. 108
— H. 583
Wood 27. 36
Worms, W. 503
Woy, Rud. 191
Wrzosek, A. 660
Wuyts, H. 299

Y.

Yokote 659
Yvon, P. 415

Z.

Zahn 142
Zaitschek, A. 548
van der Zande 495
Zappert, J. 489
Zay, E. E. 523
Zega, A. 502
Zeitschel 287. 295
Zell, H. 652
Zellner, H. 534
Zernik, F. 339
Zetsche, Fr. 221. 617
Zeuner, Ph. 662
Ziegenbein, H. 108
Zimmer & Co. 332
Zimmermann 99. 288
Zink, J. 479. 491. 501. 531. 535. 536 563. 575. 578. 581. 587
— L. 454
Zinno, S. 224
Zopf, W. 66
Zsigmondy 362
Zumbusch 71
Zwerger 331

Sach-Register.

A.

Abies pectinata 21
Abietaceae 21
Abietinsäure, Konstitution 25
Abrastol, Farbenreaktionen 281
Absinth, Bestimmung des Gehalts an äther. Ölen 621
— Nachweis von Methylalkohol 621
— Untersuchungsmethode 621
Absorptionsgefäß, neues 135
Absorptionspipette 135
Absorptionsspektren einiger Alkaloïde 321
Abwässer, Behandlung städtischer 641
— Reduktion der Nitrate durch dies. 640
— Reinigung von Molkereiabw. 641
— — ders. von Kohlehydraten, biologische 641
Abwässerdesinfektion mittels Chlorkalk, Chlorbestimmungsmethode 640
Abwässerreinigungsanlagen, nitrifizierende Mikroorganismen in dens. 640
Acaciaöle 510
Acaraspora chlorophana 66
Acetaldehyd beim Altern und bei Veränderungen des Weines 612
Acetanilid, Farbenreaktion 277
Acetessigsäurereaktion im Diabetikerharn 424
Acetoborsäure 215
Aceton, Bestimmung in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol 221
— Darstellung aus Acetaten 221
— Nachweis im Harn 424
— als Verfälschungsmittel für Lemongrasöl 303
Acetophenon, Vorkommen im Steinkohlenteer 254
Acetylen, Lösungen in Aceton 203
Acetylenkupfer, kolloïdales 202
Acetylsalicylsäure, Darstellung ihrer Salze 270
— Methylester 271
Acetylwasserstoffperoxyd 215
Achillea millefolium, ätherisches Öl ders. 288
Acidimeter zur Bestimmung der Salzsäure im Magensaft 449
Acocantherin 18. 28
Acocanthin 28
Aconitpräparate, Wertbestimmung 94
Aconitsäure, Vorkommen in Adonis aestivalis 95
Aconitumarten, Giftigkeit 95
Aconitwurzeln, indische 95
Acrocomia vinifera Oerst., Früchte 15
Adlumia cirrhosa, Alkaloïde 82
Adonis aestivalis, Vorkommen von Aconitsäure 95
Adrenalin, Kenntnis 392. 393
Äpfelsäure, Bestimmung in Wein und Traubensaft 604
Aesculin, Ablagerung im Kastanienbaum 63
Äther, Löslichkeit der Pikrinsäure in dems. 263
— — — Zitronensäure und Weinsäure in dems. 226
— Nachweis von Peroxyden 209
— Prüfung 209
Aether aceticus, Gehaltsbestimmung 216
Ätherflaschen mit selbsttätigem Verschluß 144
Aethero-Oleosa, Pharmacotherapie 286
Aethusa Cynapium 115
Äthylalkohol, Acetonbestimmung 221
— Bestimmung in ätherischen Ölen und anderen flüchtigen Flüssigkeiten 208
— Nachweis von Methylalkohol 206
Äthylester von Fettsäuren, Darstellung geschwefelter 216
Agglutinine des Typhusserums 390
Aglaia Harmsiana 73
Airolgaze, Darstellung 417
Ajowankrautöl 289
Akazienblütenöl, ätherisches 289
Alaune, Bestimmung der gebundenen und freien Schwefelsäure 191
Alban der Guttapercha 10
Albanan 10

Albumine des Eiweißes der Saatkräheneier 503
Albuminstoffe, Jodierungsprodukte 363
Albumosen, Nachweis in den Fäces 446
Aldehyde, Reaktion 217
— Verbindungen mit Anilinsulfit 277
— Verfahren zur Bestimmung in vergorenen Getränken und Spirituosen 620
Aleurites moluccana, Samen 15
Aleuronatbisquit, Zusammensetzung 558
Alexine, Ursprung und Beschaffenheit 383
Algae 26
Alizarinsulfosaures Natrium zur Untersuchung von Harnsedimenten 444
Alkalialuminat, Darstellung von essigsauren Tonerdelösungen aus dems. 215
Alkalicoffeïnmethylendisalicylat 243
Alkalien, Brom und Jodverbindungen ders., Darstellung 177
Alkaliformiate 213
Alkalisalze des Theophyllin, Darstellung 243
Alkaloïd aus Delphinium Scopulorum 345
— kein mydriatisch wirkendes in Lactuca virosa 38
Alkaloïde, Absorptionsspektren 321
— von Adlumia cirrhosa 82
— Analyse, mikrochemische 321
— der Angosturarinde 343
— Arbeitsmethoden 321
— Bestimmung in Drogen und Präparaten 318
— — maßanalytische 320
— von Dicentra formosa 54
— Einwirkung hoher Temperaturen beim Schmelzen ders. mit Harnstoff 322
— Ermittelung der chemischen Konstitution ders. 321
— — in Drogen 320
— von Isopyrum 96
— Löslichkeit der wichtigsten in verschiedenen Flüssigkeiten 318
— der normalen Harne 437
— der Tropeïn- und Skopoleïngruppe, Darstellung von Brommethylaten und Bromäthylaten 325
— Untersuchungen über Isolierung ders. in gerichtlich-chemischen Fällen 660
— Verbindungen mit Ferrocyan-, Ferricyan-, Rhodan- und Nitroprussidwasserstoff 323
Alkaloïde, Verbindungen mit den Doppelhaloïden des Tellurs 323
— — mit Uransäure 323
Alkaloïdgehalt, Bestimmung in alten und neuen Belladonna- und Bilsenkrautextrakten 398
— — — Semen und Bulbus Colchici 344
Alkaloïdsalze und Jodmetalle, Wechselwirkung 324
Alkohol, Acetonbestimmung 221
— Bestimmung in ätherischen Ölen und anderen flüchtigen Flüssigkeiten 208
— — — Branntweinen, Likören und Fruchtsäften 617
— — — stark verdünnten Lösungen 207
— Darstellung eines rosenartig riechenden 308
— konservierende Einwirkung auf Chloroform 203
— aus Weintrestern, Zusammensetzung 623
— Wirkung auf das Invertin der Hefe 376
Alkohole, elektrolytische Darstellung aus Salzen von Carbonsäuren 206
— im Vetiveröl 314
Alkoholfreie Getränke, Analysen 628
Alkylierung des Anthragallols 282
— mittels Dimethylsulfat 276
Alloxan, Nachweis, mikro-chemischer 244
Alloxantin, Nachweis, mikro-chemischer 244
Aloë-Handelssorten 66
Aloësorten, Aloïngehalt verschiedener 68
Aloïne, Konstitution 352
Aluminium 190
— Löslichkeit in Salpetersäure 190
— -Zink-Magnesium-Legierung 190
Aluminiumapparate, Verwendung in der Konservenindustrie 540
Aluminiumhydroxyd in Verbindung mit Dextrose 250
Aluminiumhydroxydhydrosol 153
Amaryllidaceae 27
Ameisensäure, Bestimmung, gasometrische 212
Amidocoffeïn, Darstellung von Säurederivaten 244
Amidstickstoff, Bestimmung mittels Magnesia usta 460
Amine, Einwirkung des Dimethylsulfates auf aromatische 276
Aminosäuren, β-Naphthalinsulfoderivate ders. 281

Aminsäuren, Verseifbarkeit durch Fermente 373
Ammoniak, Bestimmung in eiweißhaltigen und gärenden oder faulenden Flüssigkeiten 167
— — im Harn 422
— Einwirkung von Formaldehyd auf dass. 219
— Nachweis mit Diamidophenol 630
Ammoniakausscheidung durch Harn 422
Ammonium 177
— jodatum, Darstellung 181
— -Magnesiumkarbonat 186
— rhodanatum 240
Ammoniumacetat, Vorkommen von Blei 214
Ammoniumchlorid, Prüfung 181
Ammoniumsalze 181
Ampelideae 27
Amygdalaceae 27
Amylalkohol bei der Fettbestimmung in der Milch 479
Anacardiaceae 19. 28
Ananas, Zuckergehalt 560
Ananaskonserven, Zuckergehalt 560
Andropogon citratus in Kamerun 62
Andropogonöl, ätherisches 289
Angosturarinde, Alkaloïde ders. 343
— falsche 44
Anilin, neues Chlorwasserstoffsalz dess. 277
— Nachweis 276
Anilingrün, Einfluß auf die Verdauung 464
Anilinorange, Einfluß auf die Verdauung 464
Anilinsulfit, Verbindungen mit Aldehyden 277
Anilinvergiftung 660
Anisöl 288
Annesleya febrifuga 74
Anonaceae 19
Anthesterin 38
— ein neues Pflanzencholesterin 285
Anthragallol, Alkylierung 282
Anthragalloldimethyläther 282
Anthragallolmonomethyläther 282
Anthragalloltrimethyläther 283
Anthriscus silvestris 115
Antiaris toxicaria 20
Antifebrin, Farbenreaktion 277
Antimon, Nachweis auf der Faser 654
Antipyrin, Farbenreaktion 277
— -Orthoform-neu 267
Antipyrylharnstoff, Stoffwechselderivat des Pyramidons 436
Antistaphylokokkenserum 388
Antistreptokokkenserum, Menzersches, Behandlung des Gelenkrheumatismus mit dems. 389
Apé 554
Apfelwein, Einfluß der Gärung auf Zusammensetzung 168. 616
Apfelweinessig, Unterscheidung von anderen Essigsorten 626
Apiol, Konstitution 289
Apocodeïn 338
Apocyneae 19. 28
Apolysin 278
Apomorphin, Konstitution 336
Apopinöl 290
Apparat zum selbsttätigen Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter 140
— zur Darstellung reiner Gase 135
— zum Erhitzen im Gasstrome bei beliebiger Temperatur 135
— neuer zur Fettbestimmung in der Magermilch 481
— zum Formen von Stuhlzäpfchen 410
— zur quantitativen Harnstoffbestimmung 426
— zur Sterilisation kleiner Verbandstoffmengen 146
Apparate 130 u. f.
— aus geschmolzenem Bergkristall 130
— zur Mineralwasser - Fabrikation, Neuerungen an dens. 150
Aprikosen, Farbstoff und Zuckerarten 27
Araceen 19
Aräometer mit mehrfacher Skala 141
Araka 622
Araliaceae 29
Arassin 7
Ardisia fuliginosa Bl. 76
Ardisinharz 76
α Ardisiol 76
β Ardisiol 76
Arenybérégédég 116
Argon im Gase der Bordeu-Quelle 643
Aristolochia cymbifera, Wurzel ders. 30
Aristolochiaceae 30
Arnikablüten, Giftigkeit 37
Arrowroot 554
Arsen 172
— auffälliges Vorkommen 671
— Bestimmung, maßanalytische 173
— Nachweis neben Antimon-, Schwefel- und Phosphorwasserstoff 172
— — biologischer 670
— — in Erdfarben 655
— — Gutzeitscher mittels Quecksilberchlorid 172
— — geringster Mengen 667. 669

Arsen, Nachweis geringer Mengen in Malz, Bier und Nahrungsmitteln 669
— — im Organismus 667
— Vorkommen im Glyzerin 211
— — in Vogeleiern 671
Arsenikmord 670
Arsentrioxyd, Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf dass. in wässeriger Lösung 173
Arsenverbindungen, Absorption gelöster durch Tierkohle 173
Arsenvergiftungen 671
Arsenwasserstoff, Todesfälle durch dens. 671
Arthonia Voglii 66
Artocarpeen 19
Artocarpus incisa 554
— venenosa Z. u. M. 19
Arum macrorhizum 554
Arzneimittel-Prüfungsvorschriften aus dem Supplement zur Niederländischen Pharmakopöe 151
— Prüfung nach dem neuen italienischen Arzneibuch 151
— Untersuchung neuer 152
Arzneitabletten, Anfertigung 411
— Kontrolle auf ihren Gehalt an starkwirkenden Arzneimitteln 411
Asa foetida, Verfälschung mit Kalkspat 115
Asaprol, Farbenreaktionen 281
Aschengehalt der Drogen 1
Asclepiadeen 19
Asphalt, Schmelzpunktbestimmung 650
Asphaltpech, Bestimmung in dunklen Mineralcylinderölen 651
Aspirin, Prüfung 270
Atinjak Tangkallak 511
Atlaszeder, ätherisches Öl des Holzes 291
Atmung, anaërobe, und alkoholische Gärung, Identität 373
Atropin, Bestimmung im Rauche von Strammonium-Zigaretten 110
Atropiniumalkylnitrate, Darstellung 342
Aucuba japonica, Glukosid aus den Samen 41
Aucubin 41
Aulomyrcia-Arten 5. 6.
Auramin O, Einfluß auf die Verdauung 464
Aurantiaceae 31
Autoklaven, Kontrolle der Temperatur 154
Azoflavin, Einfluß auf die Verdauung 464
Azofuchsin G, Einfluß auf die Verdauung 464
Azosäuregelb C, Einfluß auf die Verdauung 464
Azotometer 186

B.

Backhaussche Kindermilch, Zusammensetzung 489
Backmehl, Darstellung aus Kartoffeln 554
— Dresdener 559
Backpulver 560
Backwaren 547
— Zusammensetzung 557
Badianöl chinesisches 312
— japanisches 311
Bakterien, Verhalten einiger pathogener in der Buttermilch 490
Bakteriengehalt der Käse, die bei verschiedenen Temperaturen reiften 499
Bakteriologie der Nahrungsmittel 464
Bakterium lactis aërogenes in der Milch 466
Balkenform, verbesserte für chemische Wagen 140
Balsamum Copaivae 85
Bananenmehl 554
Barbados Aloë 67
Barringtogenetin 77
Barringtonia speciosa Gaertn., Samen 76
Barringtonin 77
Baryum 182
— Bestimmung neben Strontium und Calcium 184
Baryumchlorid, Darstellung 184
Baryumkarbonat, Unterscheidung von natürlichem und künstlichem 185
Bataten-Kultur, Wichtigkeit ders. 89
Bauholz, Prüfung auf Hausschwamm 59
Baumwolle, Erkennung mecerisierter 654
Baumwollensamenmehlfütterung, Einfluß auf die Beschaffenheit des Butterfettes 478
Baumwollensamenöl, Ausführung der Halphenschen Reaktion 508
— nicht erstarrendes 511
— Jodzahl 511
Bazillol 260
Beerenweine, Hauptgärung 616
— Vorkommen von Zink 563
Beifußöl japanisches 315
Belladonnaextrakt, Alkaloïd-Bestimmung 398
Belladonna-Wurzel, minderwertige 109
Ben-Öl 515
Benzoësäure, Darstellung 281
— Nachweis in der Milch 486
— — Nahrungs- und Genußmitteln 468

Benzoësäureester des Methylendiguajakols 267
Benzopurpurin, Einfluß auf die Verdauung 464
Berberidaceae 31
Berberin 344
Berberrubin 344
Bergamottöl 288
Bergkristall, Apparate aus geschmolzenem 130
Berlinerblau, Löslichkeit unter gewissen Bedingungen 239
Bernstein, Erkennung 25
Bernsteinöl 290
Bernsteinsäure, Bestimmung im Wein 605
Bestäubungstropfen der Gymnospermen 114
Betaïn, verbesserte Methode zur Darstellung 228
Betasterin 286
Betulaceae 33
Beutelapparat, automatischer 147
Bier 591
— Bestimmung von Fluor 598
— — der Kohlensäure 592
— — — Phosphorsäure 607
— Eisengehalt 592
— Extraktbestimmung 591
— Farbebestimmung der Würze 591
— Herstellung Leuvenscher Biere 595
— — von Weizenbier 595
— Klärmittel 616
— Justs Kaseïn als Klärmittel 595
— Mittel zur Beschleunigung der Gärung und Reifung 594
— Nachweis der Kleistertrübungen 591
— — geringer Arsenmengen 669
— — von Saccharin 592. 598
— pasteurisiertes 595
— Sarcinakrankheit 594
— Zusammensetzung Münchener 595
— — Dresdener 595
Bierwürzen, Vorgänge beim Karamelisieren 598
Bignonia catalpa, Säuren ders. 34
Bignoniaceae 34
Bikarbonate, Nachweis 159
Bilirubin, neues Reagens für dass. 445
Bilsenkrautextrakt, Alkaloïd-Bestimmung 398
Birkenteer, Verfälschung 33
Bismon 174
Bismutose 365
Bitterfenchelöl 293
Bitumen, Bestimmung des Schwefelgehaltes 457
Bixaceae 19
Blaudsche Pillen, Prüfung auf Ferrokarbonat 404
Blausäure, Bestimmung im Rauche von Strammonium-Zigaretten 110
— — volumetrische 187
— Bildung durch Enzyme im Sorghum 63
— Giftigkeit der gasförmigen 659
Blei, Nachweis im Gehirn 672
— — in Sardinen 542
— Vorkommen in Essigsäure und Ammoniumacetat 214
— — in Speiseölen 505
— — im menschlichen Organismus 672
Bleichsoda, Henkels, Zusammensetzung 646
Bleistifte, Bleigehalt der Anstrichfarben 672
Blepharocalix amarus 8
— depauperatus 8
Blumengerüche, Herstellung synthetischer mittelst eines neuen rosenartig riechenden Alkohols 308
— — — unter Anwendung von Indol 287
Blut, Eisenbestimmung, kolorimetrische 447
— Eiweißgewinnung mittelst Wasserstoffsuperoxyd 362
— Nachweis 675
— — mit Hilfe von Aloïn 675
— Schwankungen des Jodgehaltes 447
— Unterscheidung von Menschen- und Tierblut mittels entsprechender Sera 679
— Vorkommen von Glyzerin 448
Blutarten, Nachweis durch spezifische Sera 677
Blutegel, die Blutgerinnung aufhebender Bestandteile dess. 121
Blutfarbstoff, Nachweis im Harn 443
Blutfarbstoffe 675
Blutflecke, van Deensche Reaktion 675
Blutkörperchen, Nachweis 676
Blutpräparate, Untersuchung 536
Bluntersuchung, Winke für biologische 677
Bombax pentandrum 72
Bontaka-Flachs 29
Bor 175
Borassus flabelliformis 20
Borax, gefahrlos für den Organismus? 546
— als Urmaß in der Sättigungsanalyse zu verwenden 178
Borsäure, Bestimmung, spektroskopische 544

Borsäure, Bestimmung, titrimetrische neben starken Säuren 175
— — Methoden 544
— gefahrlos für den Organismus? 546
— Löslichkeit in Salzsäure 175
— Nachweis in Butter und Fett 495
— — im Fleisch 581
— Unschädlichkeit 546
— Vorkommen und Wirkung in Butter 495
Bouillonpräparate, Monsis 537
Branntwein, ätherhaltiger 618
— Analyse 622
— Bestimmung des Alkoholgehaltes 617
— Prüfung auf Fuselölgehalt 619
— Untersuchung portugiesischer 622
Brasiliens Heil- und Nutzpflanzen 5
Brenzkatechin aus Steinkohlen 265
Britoa triflora 8
Broial aus Indochina 70
Brom 157
— Nachweis im Harn 420
— Prüfung auf Chlor 159
— und Rhodan, Trennung 240
Bromide, Nachweis 159
Bromnitrocytisin 345
Bromoform Farbenreaktion 204
Bromverbindungen der Alkalien, Darstellung 177
Brot 547
— kohlenhydratarmes 517
— Simons 556
— Steinmetz 557
Brotbaummehl 554
Brote, antike 556
Brotgärung 555
Brucea sumatrana Rovl. 109
Brucin, Bestimmung in Strychnospräparaten 348
Brunnenkresse und ihre Gefahren 42
Büffelmilch, Fettgehalt, Bestimmung 487
Bürette, automatische 143
Bürettenhalter neuer 142
Bufo vulgaris L, die wirksamen Stoffe des Giftes ders. 122
Bufonin 122
Bufotenin 122
Bulbus Colchici, Gehalt an Alkaloïden 344
Bulnesia Sarmienti Lor. 119
Bursera acuminata 14
Burseraceae 34
Butea frondosa 86
Buteïn 87
Buttenmus 569
Butter 492
— Analyse und Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren 494
— Bereitung mit stärkemehlhaltigen Fermenten 492
— Bestimmung des Nichtfettes 494
— Einfluß der Fütterung auf ihre Zusammensetzung 492
— Eintreten der Halphenschen Reaktion 496
— Erkennung aufgearbeiteter 497
— Fettgehalt, Bestimmung 493
— holländische 495
— Nachweis von Borsäure und Salicylsäure 496
— — — Margarine 496
— — der Verfälschung mit Kokosbutter 515
— Schwankungen in der Zusammensetzung 495
— Talgigwerden ders. unter dem Einfluß des Lichtes 498
— Untersuchung 493
— Ursache des geringen Gehaltes der niederländischen an flüchtigen Fettsäuren 495
— — — Ranzigwerdens 492
— Vorkommen und Wirkung der Borsäure 495
Butterfett, Einfluß der Baumwollensamenmehl- und Sesamkuchenfütterung auf die Beschaffenheit 478
— Gehalt an flüchtigen Fettsäuren 495
Butterini di Sorrento 497
Butterkontrolle, niederländische 492
Buttermilch 490
— Verhalten einiger pathogener Bakterien 490
Buttermilchkonserve, ein neues Säuglingsnährpräparat 490

C.

Cacaoline 582
Cactaceae 35
Cadmium 186
Caesalpinaceae 35
Caesium 177
— Bestimmung als Hydrosulfat 181
Cajeputöl, Verfälschungen 291
Calaya 74
Calcium 182
— Bestimmung neben Strontium und Baryum 184
— carbonicum, Prüfung auf Magnesium 182
— phosphoricum, Löslichkeit in Essigsäure 183
Calciumacetat, Darstellung von konzentrierter Essigsäure aus dems. durch Schwefeldioxyd 214

Calciumcyanamid 237
Calciumoxalat, Rolle in der Ernährung der Pflanzen 4
Callicarpa longifolia 20
Calyptranthes aromatica 5
— tuberculata 5
— variabilis 5
Campomanesia reticulata 8
Cannabineae 36
Cannabinol 37
Cannabis-Präparate des Handels, Prüfung 399
Canthariden, Cantharidin-Bestimmung 120
— japanische, Cantharidingehalt 120
Cap-Aloësorten 67
Capocköl 72. 511
Capsulae 395
— cum Oleo Santali ostindic. des Handels 395
Caragena arborescens, Öl des Samen 510
Carana-Elemi von Protium Carana L. March 35
Carapa moluccana 20
Carbonsäuren, Reaktionen auf gewisse 222
Carica-Arten 8
Caricaceae 8
Carnauba-Wachs, Gewinnung und Verwendung 81
Carosche Säure, Wirkung bei der Zerstörung organischer Substanzen 666
Caryot 554
Caryota urens 554
Cascarillrinde, Flechten auf ders. 66
Casimirin 104
Casimiroa edulis La Llave, Kenntnis 104
Casimirol 104
Cassiablütenöl 291
Castela Nicholsoni 108
Catechin 353
Catgutsterilisation 417
Cativo-Balsam, Kenntnis 14
Cearinum solidum, Issleib 415
Cecropia obtusa, Wirkung 115
Celastraceae 37
Cellulose, Bestimmung in Nahrungs- und Futtermitteln 462
— Jod-Calciumnitrat als neues Reagens auf dies. 254
— lösliche 253
— Reaktion 254
Cephaëlin 345. 346
Ceratonia Siliqua L. 36
Ceresin, Nachweis geringer Mengen in Paraffin 201
— — im Wachs 648
Ceresin zur Salbenbereitung 415
Ceriese, Einfluß auf die Verdauung 464
Cerihydroxyd, kolloidales 153
Cerolin, therapeutisch wirksame Substanz aus der Hefe 56
Ceylon-Zimtöl, Darstellung von terpenfreiem 315
Chaerophyllum bulbosum 115
— hirsutum 115
— temulum 115
Chalufouria racemosa, Rinde ders. 52
Cheddarkäse, einige Bestandteile des amerikanischen 500
— Beziehung der Salze des Kaseïns und des Parakaseins mit Säuren zu dems. 501
— Reifung 500
Chelidonin 344
Chinaalkaloïde, Darstellung ihrer Salicylsäureester 332
— Indikatoren zur maßanalytischen Bestimmung ders. 326
— einfaches Reagens zur Identifizierung ders. 326
— Untersuchungen, thermische 329
Chinabasen 326
Chinaextrakt, Bestimmung des Alkaloïdgehaltes 328
Chinaphenin 332
Chinin, Bestimmung im Chininum ferrocitricum und Chininum tannicum 331
— — neben den anderen Chinaalkaloïden 329
— Bildung in den Chinchonen 96
— kamphersaures, Darstellung 331
— Nachweis 438
— und Strychnin, quantitative Trennung 350
Chininbaum, Untersuchung der Rinden 29
Chininbisulfat, direkte Anwendbarkeit der Kerner- und Liebig-Hesseschen Probe 330
Chininpflanzen 61
Chininum ferro-citricum, Chinin-Bestimmung 331
— tannicum, Chinin-Bestimmung 331
Chinolingelb, Einfluß auf die Verdauung 464
Chiosterpentin, zur Kenntnis dess. 24
Chlor 157
— Bestimmung für die Abwässerdesinfektion mittels Chlorkalk 640
— — in tierischen Flüssigkeiten u. s. w. durch Veraschung 456
— Darstellung 157
— — aus Salzsäuregas und Luft oder

Sauerstoff unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen 158
Chloräther 210
Chloral, Darstellung eines festen polymeren 221
Chloralhydrat, Bestimmung, jodometrische 220
Chlorkalk, Bildung 183
Chlormagnesium, Verhalten im Dampfkessel 643
Chloroform zur Catgutsterilisation 417
— Farbenreaktion 204
— konservierende Einwirkung des Alkohol 203
o-Chlorphenol 262
Chlortheophyllin, Darstellung 242
Chlorwasser, Zersetzungprodukte 158
Chlorwasserstoff, Bestimmung im Magensaft 448
Cholesterin, Abbau 235
— Abscheidung aus Mischungen von fettem Öl und Mineralöl 507
— Derivate 235
— Einwirkung von Salpetersäure und wie von Chromsäure 235
— im Olivenöl vorkommend? 521
— Oxydationsprodukte 234
Cholin, Synthese 230
— Vorkommen und Eigenschaften 229
Chrom, kolorimetrische Bestimmung in Kleiderstoffen 654
Chromsäure, Einwirkung auf Cholesterin 235
Chromsäurevergiftung 672
Chrysanilin, Einfluß auf die Verdauung 464
Chrysanthemum-Arten, als Verfälschung des Insektenpulvers 39
Cicuta virosa 115
Cinchona, Anbau in Amani in Ost-Usambara 98
— in den deutschen Kolonien 10
Cinchonen, Chininbildung in dens. 96
Cinchoninbasen, Einwirkung von Brom auf die isomeren 331
Cineol, Nachweis 286
Cinnamonum pedatinervium, flüchtiges Öl der Rinde 65. 291
Cipadessa Warburgii 73
Cistus monspeliensis 292
— salviifolius 292
Cistusarten, äther. Öle derselb. 292
Citarin 227
Citrusarten, Vorkommen in Ostindien 31
Cladina destricta 66
Claviceps-Arten, Infektionsversuche mit Gramineen bewohnenden 58
Clivia miniata Benth 27
Cliviin 27
Cocabasen 332
Cocablätter, Kenntnis 48. 51
Cocacetin 51
Cocacitrin 51
Cocaflavetin 51
Cocaflavin 51
Cocain, α-Eucain und β-Eucain, Unterscheidung 333
— Nachweis 662
— — mikrochemischer mit Kaliumpermanganat 661
r-Cocain, Synthese 333
Cocainchlorhydrat, Drehungsvermögen dess. 332
Codeïn, Bestimmung im Opium 340
— Farbenreaktion 334
— Oxydationsprodukte 337
Coeruleïn S, Einfluß auf die Verdauung 464
Coffea excelsa 583
— Humblotiana 582
Coffeïn, Bestimmung im Coffeïno-Natrium salicylium 241
— -Reaktion, sehr empfindliche 241
Coffeïnäthylendiamin, Herstellung 242
Coffeïno-Natrium salicylicum, Coffeïnbestimmung 241
Cola astrophora 113
Colchicingehalt der Herbstzeitlosen 72
Colchicinvergiftung 662
Colle vegetale 26
Compositae 37
Condurangoextrakt, Identitätsbestimmung 401
Chonophallus 554
Convallamarin 109
Convallaria majalis, Bestandteile 109
Convallarin 109
Convolvulaceae 39
Convolvulaceenharze, zur Kenntnis medizinisch wichtiger 39
Convolvulus canariensis 40
— floridus 40
— scoparius L. 40
Cornaceae 41
Cortex Angosturae, falsche 44
— Chinae 97
— — Wertbestimmung 98
— Cinchonae, Wertbestimmung 98
— Rabelaisiae philippinensis 37
— et Ramuli Castelae Nicholsoni 108
Corypha umbraculifera 554
Cotarnin, Konstitution 341
Covellia hispida 19
Crassulaceae 41
Cruciferae 42
Cucumis citrullus, Öl der Samen 512
Cucurbitaceen 19. 43

Cupressaceae 48
Cuprosulfocyanid, Fällung 241
Curcuma 587
Cusparein 344
Cyanide, Darstellung aus neben Blausäure auch Sauerstoff oder Stickstoff enthaltenden Gasen 287
Cyankalium des Handels, Zusammensetzung 287
Cyanquecksilber, Nachweis, mikroskopischer 272
Cyanwasserstoff, Nachweis durch Schönbein-Pagenstechersches Reagenspapier 660
— Synthese auf elektrochemischem Wege 286
Cycadaceae 44
Cycas circinalis 44
Cyclamin 354
Cylicodaphnefett 511
Cytisin 344

D.

Dacridium cupressinum 98
Dahlbergia arborea, Öl der Bohnen 514
Dajaksch-Pfeilgift von O-Borneo, Untersuchung 16
Damarharz 45
Dampfkochkessel mit Rührwerk 148
Daturaöl 111
Daturavergiftungen in den malayischen Staaten Indiens 111
Delphinium Scopulorum, Alkaloïd dess. 345
Delpho-Curarin 345
Derris uliginosa Benth., Anatomie des Stammes 87
Desinfektion mittels Formaldehyd 219
Desinfektionsmittel, Bedeutung von Seifenzusatz 406
— Darstellung aus Kaliseife und Formaldehyd 407
— Herstellung geruchloser oder schwach riechender aus Formaldehyd 407
— aus der russischen Naphta 201
Desinfektionswert der Pharmakopoepflaster 417
Destillations- und Rückflußkühler 136
Destriktinsäure 66
Dextrose, Verbindung mit Aluminiumhydroxyd 250
Diabetes-Serum 385
Diäthylacetylharnstoff 248
Diäthylglykokoll-p-amido-o-Oxybenzoësäuremethylester, Nachweis 272
Diäthylmalonylharnstoff 248
Diamalt 560
Diamant-Streumehl 559
Diamide, Verseifbarkeit durch Fermente 373
Diamidophenol, zum Nachweis von Ammoniak im Wasser 630
Dianella ensifolia 20
Diastasa absoluta 374
Diastase, Farbenreaktionen 374
— zur Verzuckerung der Stärke 252
Dicentra formosa, Alkaloïde 54
Digitalis grandiflora 108
Digitalisblätter, Prüfung 106
— Wertbestimmung und Verhältnis des Giftwertes zum Digitoxingehalt 108
— — physiologische 107
Digitalispräparate, Bestimmung des Digitoxin 107
— Dosierung 108
— Wertbestimmung 108
Digitoxin, Bestimmung in Digitalispräparaten 107
— -Gehalt der Folia Digitalis 106
Dillöl 292
Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel 276
— Einwirkung auf aromatische Amine, Phenole und aromatische Sulfonsäuren 276
Dinitrocytisin 345
Dioscoreaceae 19
Diosmaceae 44
Diospyros Kaki, Genießbarmachung der Früchte 561
Diphtherieserum, neue Art 385
Dipropylmalonylharnstoff 248
Dipterocarpaceae 45
Diuretin, Überführung von unlöslich gewordenem in die lösliche Form 244
Dörrobst, geschwefeltes 561. 562
Dorschlebertran, Jodzahl 123
— Prüfung auf Robben oder Haitran 125
Dorstenia brasiliensis Lam 74
— Klaineana 74
Drogen, Alkaloïdbestimmungen 318
— Aschengehalt 1
— Kenntnis der Bestandteile abführender 357
Dreifuß mit verstellbaren Zungen 131
Düngesalze, schnelle Bestimmung des Kalium 178
Dulcit, Nitrate 211
Dysenterie-Serum 385
Dysoxylon nutans 20

E.

Echinopsöl 512
Echinops-Ritro, Öl der Samen 512
Ecgoninsäure, Synthese 333
Eichelkakao, Herstellung 581
Eidotter, Farbstoff, Lecithin und Fett 503
Eier 503
— -Konservierung, Leistung neuerer Verfahren 503
— — mittels kochender Magnesium-Calciumsulfatlösung und kalter Wasserglaslösung 503
Eierkognak, Untersuchung und Beurteilung 505
Eierkonserven, Untersuchung 505
Eier-Lecithin, Fettsäuren 505
Eierteigwaren, Beurteilung 559
— Untersuchung und Beurteilung 505
Eigelb, Analyse 504
— Nachweis geringer Mengen in der Margarine 498
Eintauchrefraktometer, Zeißscher 151
Eisen 191
— Bestimmung im Ferrum reductum 193
— — kolorimetrische im Blute 447
— — im Trinkwasser 636
— chemisch reines 191
— -Gehalt des Bieres und des Peches 592
— und Mangan, Auftreten im Leitungswasser 637
— Schwefelbestimmung 192
— regelmäßiges Vorkommen in allen Schwefelsorten 161
Eisenarsenverbindung, Darstellung einer löslichen 194
Eisenchlorid als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure 222
Eisenhydroxydhydrosol 153
Eisenjodür als Verunreinigung der Tinctura Jodi 161
Eisenkarbonat-Pillen, Haltbarkeit 405
Eisenmenge im normalen und pathologischen Harn 423
Eisenpräparate, Bestimmung des Eisens 193
Eisenpulver, Verhalten von Salzen in wässeriger Lösung gegen dass. 191
Eisenverbindungen, indifferente 195
Eismilch 471
Eiter, Nachweis im Harn 443
Eiweiß, Aufbau in den Pflanzen 4
— Bestimmung, volumetrische im Harn 442
Eiweiß, Darstellung aus eiweißhaltigen Materialien 361
— — in Wasser unlöslicher Verbindungen mit Substanzen, welche sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten 367
— -Gewinnung aus Blut mittels Wasserstoffsuperoxyd 362
— Nachweis im Harne 441. 442
— jodierte Spaltungsprodukte 364
— der Saatkräheneier, Albumine dess. 503
— der Vogeleier, Vorkommen einer fibrinogenen Substanz 364
Eiweißfäulnis, Einfluß der Kohlehydrate 365
Eiweißkörper, Goldzahl 362
— des Maiskornes 550
— in der Milch, Kenntnis der verschiedenen Arteigenheiten 482
Eiweißpräparat Myogen 538
Eiweißpräparate, Untersuchung 536
Eiweißreaktion der Säuren 361
Eiweißreaktionen, Einfluß der Konzentration des Harns auf den Ausfall ders. 442
Eiweißstoffe, Endprodukte der Magenverdauung 450
— Schwankungen in der Kuhmilch im Verlaufe einer Laktation 484
Eiweißuntersuchung, Ergebnisse der biologischen in ihrer Anwendung für gerichtliche und Nahrungsmittelchemie 657
Elaeïs guineensis, Öl der Früchte 521
Elaeococca vernicia, feste Säure des Öls ders. 52
Ellagsäure, Konstitution 275
— Darstellung 275
Emailleschilder, in Medizingläser eingebrannte 144
Emetin 345. 346
Eminenz 532
Emplastra 395
Emplastrum adhaesivum, Kautschuk-Bestimmung 395
Empyroform 220
Emulgen zur Darstellung von Ölemulsionen 396
Emulsin, Wirkung auf Säuren und Salze 375
Emulsiones 396
Entada scandens, Saponine der Samen 74
Enteisenung von Wasser 636
Entrahmung, Ursache einer unvollkommenen 473
Enzianextrakt, Zuckerarten dess. 61
Enzianpulver, Zuckerarten dess. 61

Enzym, gärungerregendes dem Zymase analoges in verschiedenen Organen des Tierkörpers 380
Enzyme, Bedeutung im Hefeleben 373
— Einwirkung der löslichen auf die Gentiobiose 378
— fettspaltende 507
— Gerinnungsenz. 374
— Isolierung 373
— Klassifikationsversuch der wichtigsten 372
— der Milch 485
— bei Spaltpilzgärungen 374
Enzymhaltige Präparate, Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit 375
Epimedium alpinum 38
Epinephrin, Kenntnis 393
Equisetaceae 47
Equisetumarten, Giftigkeit ders. 47
Erbsen, Ausnutzung im Darmkanal 549
Erbsenkeimlinge, Vorkommen von Oxydasen 377
Erdbeeren, Vorkommen von Salicylsäure 562
Erdbeersirup 567
Erdfarben, Prüfung auf Arsen 655
Erdnußöl, Jodzahl 511
Erdnuß- und Sesamöl, Vermengung 513
Erdöle, Bestimmung des Schwefelgehaltes 457
Ericaceae 48
Erikolin 355
Eriodendron anfractosum 72
Erythrophlaeum Couminga Baillon 74
Erythroxylaceae 48
Eselinmilch, Zusammensetzung und Eigenschaft 487
Essig 624
— Beurteilung 624
— Einfluß der Gärung auf Zusammensetzung 616
— Nachweis freier Mineralsäuren 625
— Prüfung stark gefärbter auf Essigsäuregehalt 624
— Unterscheidung von Apfelwein-E. von anderen Sorten 626
Essigäther, Gehaltsbestimmung 216
Essigsäure, Bestimmung in stark gefärbtem Essig 624
— Darstellung konzentrierter aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd 214
— Einwirkung auf Methylviolett und Tropaeolin 624
— Löslichkeit des Calcium phosphoricum in ders. 183
— Vorkommen von Blei 214
Essigsprit, Darstellung aus Gärungsessig 626
Ester, fermentative Spaltung 373
α-Eucain, β-Eucain und Cocain, Unterscheidung 333
— Intoxikation 284
Eucainchlorhydrat, Unverträglichkeit mit Protargol 367
Eucainum 285
Eucalyptus corymbosa L. 77
Eucalyptusöl 292
Eugenia-Arten 6
Eugeniopsis cannaefolia 6
Eugenol, Vorkommen in der Wurzel von Geum urbanum 96
Eupatorium rebaudianum 4
Euphorbiaceae 20. 52
Euphorbon 354
Exsikkator, neuer heizbarer 133
Extracta 397
— fluida, Darstellung 397
— — zur Darstellung von Sirupen 408
Extrakte, Vorkommen von Kristallen 397
— Wertbestimmung narkotischer 397
Extractionsapparat, neuer 137. 138
Extractionsapparate, Heizvorrichtung dazu 138
Extractum Aconiti, Wertbestimmung 95
— Adianti 409
— Belladonnae, Alkaloïdbestimmung 398
— — Prüfung 398
— — nach der internationalen Vorschrift 397
— Chinae liquidum, Darstellung 400
— Cinnamomi 409
— Condurango, Identitätsbestimmung 401
— Echinaceae angustifoliae Rad. fluid. 401
— Filicis-Mixtur 401
— Hydrastis fluidum, Wertbestimmung 402
— Hyoscyami, Alkaloïdbestimmung 398
— — Prüfung 398
— Ipecacuanhae 409
— Liquiritiae 409
— Ratanhiae 408. 409
— Rhei 409
— — Darstellung 403
— Rosae 409
— Sarsaparillae 409
— Senegae 409
— Strychni fluidum 403
— Turion. Pini 409
Extrait fluide de Yerba Santa 403

F.

Fäces, Albumosennachweis 446
— Bestimmung der Fäulnisprodukte mittels der Ehrlichschen Aldehydreaktion 444
— Nachweis und Bestimmung des Indols mittels der Ehrlichschen Dimethylamidobenzaldehyd-Reaktion 446
Färbemittel für Gemüsekonserven 543
Fäulnisprodukte, Bestimmung im Urin und in den Fäces mittels der Ehrlichschen Aldehydreaktion 444
Farbstoff des Eidotters 503
Farbstoffe, Gruppierung der natürlichen 360
— Nachweis künstlicher in konservierten Früchten 563
— — spektroskopischer in Nahrungs- und Genußmitteln 463
— Zulässigkeit künstlicher zum Färben von Lebensmitteln 463
Farini 537
Farmacopea ufficiale del regno d'Italia 151
Faßentleerungspumpen 145
Fehlingsche Lösung, Anwendung in der Maßanalyse 201
Feigenkaffee 583
Fenchonreaktionen 292
Fermente, stärkemehlhaltige zur Butterbereitung 492
— Wirkung auf Säuren und Salze 375
Ferri-Ammoniumcitrat 227
Ferricyanwasserstoff in Verbindung mit Alkaloïden 323
Ferrocyanpapaverin 323
Ferrocyanwasserstoff in Verbindung mit Alkaloïden 323
Ferrokarbonat, Nachweis in Blaudschen Pillen 404
Ferrosalze, Jodometrie 194
Ferrum reductum, Eisenbestimmung 193
Fett, Bestimmung in der Butter 493
— — — tierischen Geweben, Futtermitteln und dergl. 461
— — — Käse, Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden 499
— — — der Milch, Verwendung von Amylalkohol 479
— — — kondensierter Milch 480
— — gewichtsanalytische in flüssigen und festen Milchprodukten mittels der Zentrifuge 480
— — Verfahren zur schnellen B. in Milch 477
— aus Bohnen 510
Fett aus Roggensamen 510
— des Eidotters 503
— Zusammensetzung dess. aus Samen von Äpfeln, Apfelsinen, Gerste, Koriander, Kapsikum, Birnen, Bohnen und Roggen 510
Fette, Darstellung von haltbaren, gleichzeitig Brom und Jod enthaltenden 232
— erhitzte 506
— Hydrolyse mit verdünnten Säuren 507
— Jodzahl 507
— Nachweis von Borsäure und Salicylsäure 496
— — — Harz 646
— Spaltung durch Enzyme 507
— fermentative Spaltung 373
— Trennung der ungesättigten Säuren 507
— unverseifbare Anteile ders. 507
— Welmannsche Reaktion auf vegetabilische 508
— und Öle 505
Fettindustrie, Probleme in ders. 505
Fettkäse, Tilsiter 502
Fettsäureester, Darstellung von haltbaren, gleichzeitig Brom und Jod enthaltenden 232
Fettsäuren, Darstellung von haltbaren, gleichzeitig Brom und Jod enthaltenden 232
— — von geschwefelten Methyl- und Äthylester ders. 216
— des Eier-Lecithins 505
— Einwirkung von Metallen in der Wärme 212
— flüchtige des Butterfettes 495
— relative Menge der flüchtigen in dem reifen Schafkäse 502
— Titration hochmolekularer 216
— Trennung der ungesättigten 507
Fichte, Kolophonium der nordischen 25
Fichtenknospenöl 293
Ficus myriocarpa 19
Filices 53
Filix-Extrakt, Filmaron wirksamer Bestandteil 401
Filix-Extrakte, Beschaffenheit käuflicher 53
Filix mas, Wirkung 54
Filix-Rhizome, Beschaffenheit käuflicher 53
Filmaron, wirksamer Bestandteil des Filixextraktes 401
Filtrierapparat 139
Filtriergestell 132
Filtrierpapier als Ursache von Irr-

tümern in der analytischen Chemie 154
Fischfett, Darstellung eines talgähnlichen geruchfreien Produktes aus dems. 526
Fischgift Kilangit, Untersuchung 80
Fischrogen-Conserven 505
Fischtran, Darstellung eines talgähnlichen, geruchfreien Produktes aus dems. 526
Flachswachs 69
Flaschenbürste, verstellbare 180
Flechten, auf Cascarillrinde vorkommende 66
Flechtenstoffe, Kenntnis 66
Fleisch 527
— Bestimmung der flüchtigen Basen in gesundem und faulem 527
— Beurteilung des Fäulniszustandes nach dem Bernsteinsäuregehalt 533
— Beziehungen des Natriumsulfits zur Rotfärbung dess. 529
— -Konservierungsmittel, Zusammensetzung 531. 532
— — Licet-Salz 532
— Nachweis der Borsäure 531
— — schwefligen Säure 530
— — von schwefligsauren Salzen 529 530
— Wert der Glykogenreaktion bei frischem und eingepökeltem 527
Fleischextrakt Cibil 536
— Methoden zur Begutachtung 532
— Nachweis von Hefeextrakt 535
— Xanthinkörper 538
Fleïschextrakte, Untersuchung 535
Fleischwaren 527
Fliegenschwamm, Toxikologie 58
Flüchtige Stoffe, pharmakologische und physiologisch-chemisches Verhalten 286
Flüsse, Selbstreinigung ders. 642
Flüssigkeiten, Bestimmung des spezifischen Gewichtes 506
Flüssigkeitsbäder für Schmelzpunktbestimmungen 154
Fluidextrakte, Darstellung 397
— Verwendung zur Darstellung der Sirupe 408
— Vorschläge der französischen Pharmakopoekommission zur Darstellung und Prüfung 397
Fluor 157
— Bestimmung im Bier 593
— — — Wein 608
— Nachweis im Wein 609
Fluornatrium, Verwendbarkeit gegen Pilze 547
Fluorsilber zur Wassersterilisation 638
Foenum graecum-Öl 293
Folia Belladonnae, Fälschung mit Blättern von Phytolacca decandra 109
— Digitalis, Gehalt an Digitoxin 106
— — Prüfung 106
— — Wertbestimmung und Verhältnis des Giftwertes zum Digitoxingehalt 107. 108
— — Wirkung 108
— Jaborandi 44
Force 559
Formaldehyd, Bestimmung 217. 218
— — in Lösungen 217
— — — der Luft 645
— — — —Milch 486
— als Desinfektionsmittel 219
— Einwirkung auf Ammonik 219
— Herstellung geruchloser oder schwach riechender Desinfektionsmittel (Lysoform) aus dems. 407
— und Kaliseife als Desinfektionsmittel 407
— Nachweis in Pflanzen 2
— -Wasserdampfdesinfektion 219
Formaldehydlösungen, Gehaltsbestimmung 218
— Trübwerden 217
Formaldehydverbindung des Hämatoxylin 355
Formaldehydverbindungen der Nucleïnsäuren und deren phosphorsäurehaltigen Abbauprodukte, Darstellung 372
Formin, Konservierungsmittel für Hackfleisch und Milch 531
Formol, Reaktion 546
Frauenmilch 487
— Zusammensetzung ders. aus den beiden Brüsten 489
Fructus Capsici, Stärkekörner in den Samen 110
— Cardamomi 117
— Myrtilli 48
Fruchtgerbstoff, Reaktion 607
Fruchtmarmeladen, Untersuchung und Beurteilung 566
Fruchtsäfte 560. 566
— Bestimmung des Alkololgehaltes 617
— Vorkommen von Zink 563
— Zusammensetzung 563. 115
Früchte 560
— Kenntniß, fetthaltige 15
— Nachweis künstlicher Farbstoffe in konservierten 563
Fuchsin, volumetrische Bestimmung 360
Fucus vesiculosus und die daraus her-

gestellten Präparate, Nachweis von Jod 26
Fumariaceae 54
Fungi 55
Furfuralkohol 283
Furon, Konservierungsmittel für Wurst 532
Fuselöl, Bestimmung in Branntweinen 619
Futterfett, Übergang in die Milch 478
Futtermittel, Bestimmung von Cellulose und Lignin 462
— Bestimmung des Fettes 461
— — der Kohlehydrate 462
— Einfluß auf die Beschaffenheit des Milchfettes 473
— Zersetzung durch Kleinwesen 464

G.

Gabon Epheu 74
Gärung, alkoholische, Identität mit anaërober Atmung 373
— Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der alkoholischen 609
— Einfluß auf Zusammensetzung von Äpfelwein und Essig 616
Galaktosidogalaktose 249
Galaktosidoglykose 249
Galanga major, Rhizom 117
Gallenfarbstoffe, Nachweis im Harn 444. 445
Gardeniaöl, Eigenschaften und Zusammensetzung 294
Gartenkressensamenöl 512
Gasanalyse, Methodik 644
Gasabsorptionsgefäß 135
Gasbrenner, auseinandernehmbarer 132
— neue 132. 133
— aus Porzellan 132
— selbstzündender 132
Gase, Apparat zur Darstellung reiner 135
— Darstellung von Cyaniden aus neben Blausäure auch Sauerstoff oder Stickstoff enthaltenden G. 287
— Vorkommen in Quellwässern 644
Gasgemische, Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltenden 176
Gaswasch- und Spritzrohr, combiniertes 136
Gaswaschgefäß, dreifach wirkendes 135
Gaswaschrohr 136
Gebrauchsgegenstände 646
Gehirn, Nachweis von Blei 672
Gelatine, Spaltung 368
Gelb T, Einfluß auf die Verdauung 464
Gelenkrheumatismus, Behandlung mit Menzerschem Antistreptokokkenserum 389
Gelsemium elegans Benth 71
Gemüse, Vakuumtrockenverfahren 542
Gemüsekonserven, Färbemittel 543
Genisteen, Lokalisation der Alkaloïde 87
Gentianaceae 60
Gentianose, Konstitution 373
Gentiobiose 251
— Darstellung und Eigenschaften der krystallisierten 251
— Einwirkung der Oberhefe auf dies. 373
Genußmittel, Untersuchung und Beurteilung von eigelbhaltigen 505
Geraniaceae 62
Geranium, Verteilung der Riechstoffe 62
Gerbsäure, Bestimmung, neue 274
— — durch Ferrisalze 273
Gerbstoff, volumetrische Bestimmung 274
Gerinnungsenzyme 374
Germaniazwieback, Zusammensetzung 558
Geum urbanum, Vorkommen von Eugenolin der Wurzel 96
Gewürze 587
— aus den französischen Kolonien 587
Gewürznelken 587
Getah-Adjak 76
Getränke, Analysen alkoholfreier 623
Getreide 547
Gift der gemeinen Kröte, wirksame Stoffe dess. 122
Gifte, Einteilung 657
— Indo-malayische 19
— vergleichende Untersuchungen der Hämatolyse durch dies. beim Hund und Kaninchen 679
Giftfische 680
Giftnachweis, Bedeutung des biologischen 657
Ginsengwurzel, Kultur ders. 29
Glasballons, Säure-Ausgußapparat für dies. 146
Globin, optische Aktivität 371
Globularia Alypum 62
Globulariaceae 62
Globulariacitrin 62
Globulariasäure 62
Globuli, Darstellung aus Kopraöl 410
Gloriosa superba 20
l-Glukosaminsäure, Synthese 230
Gluta Renghas L. 19
Glycine Soja 20
Glykogenanalyse, Vorschriften zur

Ausführung der quantitativen 527
Glykogenreaktion, Wert bei frischem und eingepökeltem Fleisch 527
Glykose, Bestimmung in Sirupen und Honig 573
— Nachweis kleiner Mengen neben Maltose 249
— Raffinose, Invertzucker und Saccharose, Bestimmung nebeneinander 571
— Reduktion alkalischer Kupferlösung durch dies. bei gewöhnlicher Temperatur 484
Glykosid, neues aus dem Samen von Aucuba japonica 41
Glykosidogalaktose 249
Glykurie, Zuckerbildung bei ders. im Organismus und Nachweis der pathologischen Ausscheidungen 483
Glyzeride, gemischte im Olivenöle 233
Glyzerin, Bestimmung 210. 211
— — im Wein 608
— als Heilmittel 210
— keimtötende Eigenschaften dess. inbezug auf Impfvirus und Lymphe 388
— Lösungsvermögen für Jod 160
— als Pillenkonsistenz 405
— Vorkommen von Arsen 211
— — im Blut 448
Gold, kolloidales 153
Goldchlorid und Pyridin, Verbindungen verschiedener Zusammensetzung 285
Goldzahl der Eiweißkörper 362
Gomidesia Casarettiana 5
— Chamissoana 5
Gonosan 91
Gorgonin 121
Gossypium-Arten 72
Grahambrot, Zusammensetzung 558
Gramineen 20. 62
Grape nuts 559
Graphit, künstlicher 176
Grindeliaöl 294
Gymnospermen, Bestäubungstropfen ders. 114
Guafin 7
Guajacin 119
Guajakholzöl 119
Guajakol, Identitätsreaktionen 265
Guajakpräparate, zur Kenntnis ders. 118
Guajol 119
Guanidin, Bestimmung 247
Guarana, Untersuchung 15
Gula 88
Gummi der Opuntia vulgaris 35
Gummi arabicum, Ersatzmittel 73
Gummi arabicum, von Sansanne-Manga in Togo 73
Gummiarten, bakteriologischer Ursprung verschiedener 251
Gummiartikel, Aufbewahrung 418
Guttapercha 106
— Alban 10
— neue von Neu-Guinea 9
Guttiferae 20
Gurjunbalsam 46
Gurken und saure Gurken 541

H.

Haarfärbemittel, Vergiftung durch ein flüssiges 674
Hackfleisch, Konsersierung mit Natriumsulfit 529
— neues Konservierungsmittel 531
— Untersuchung 527
Hackfleischsalz, Döbbelings 532
Hämaglobin, optische Aktivität 371
— Prüfung 370
Hämase 368
Hämatin-Eiweiß, Plönnis 538
Hämatinogen 371
Hämatogen 369
Hämatolyse, durch die Gifte beim Hund und Kaninchen 679
Hämatoxylin, Formaldehydverbindung 355
Hämaturie, durch Oxalsäure nach Rhabarbergenuß 425
Härtebestimmung im Wasser 634. 635
Halogenstärkeverbindungen, haltbare 252
Halphensche Reaktion auf Baumwollensamenöl, Ausführung 508. 509
Hamananatto 502
Harn, Acetessigsäurereaktion im Diabetikerharn 424
— Ammoniakausscheidung durch dens. 422
— Ammoniakbestimmung 422
— Apparat zur Harnstoffbestimmung 425
— Ausscheidung und Bestimmung des Jods 421
— Bestimmung der Fäulnisprodukte mittels des Ehrlichschen Aldehydreaktion 444
— — des Puringehaltes mittels Purinometer 431
— — der stickstoffhaltigen Bestandteile mittels Quecksilberchlorid 431
— Einfluß der Konzentration dess. auf den Ausfall der Eiweißreaktionen 442
— Eisenmenge im normalen und pathologischen menschlichen 423

Harn, Eiweißbestimmung 443
— — volumetrische 442
— Eiweiß-Nachweis 441. 442
— Harnsäurebestimmung 428. 430
— — volumetrische 429
— Harnstoffbestimmung 425
— — in zucker- und eiweißhaltigem 427
— Harnstoffgehalt im menschlichen 426
— Indikanbestimmung 440. 441
— — mittelst Isatinsalzsäure 440
— Jodkalium-Bestimmung 421
— Fehlerquelle beim Jodnachweis 421
— Empfindlichkeit der Jodproben 420
— Kaliumbestimmung 423
— Konservierung für analytische und kolorimetrische Zwecke 419
— Mannit, Nitrate und die Alkaloïde der normalen 437
— Nachweis von Blutfarbstoff 443
— — — Brom 420
— — — Eiter 443
— — — Gallenfarbstoffen 444. 445
— — — Indikan 439
— — — Indoxyl im pathologischen 441
— — — Jod 420
— — — Laktose in Gegenwart von Glykose 436
— — — Quecksilber 424
— — — Urobilin 444
— — — Zucker durch Gärung 435
— Oxalsäurebestimmung 425
— Schwefelbestimmung mittels Natriumsuperoxyd 422
— Rechtsmilchsäure als normaler Bestandteil 425
— einfaches Saccharimeter zur Zuckerbestimmung 435
— Verhältnisse der festen Stoffe zum spezifischen Gewichte 419
— Zuckerbestimmung 434
— — in eisenhaltigem 435
— — durch vereinfachtes jodometrisches Verfahren 434
— — neue Methode 435
— — durch Gärung 435
Harnanalyse, Sedimentier-Scheidetrichter dazu 419
Harnindikan 439
Harnsäure, Bestimmung im Harn 428. 430
— — volumetrische im Harn 429
— quantitative Überführbarkeit in Harnstoff 245
Harnsäurereaktion nach Riegler 430
Harnsedimente, Untersuchung mittels alizarinsulfosaurem Natrium 444
Harnstoff, Apparat zur Bestimmung dess. im Harn 425
— Bestimmung 246. 426
— — im Harn 425
— — mit Quecksilbernitrat 427
— — in zucker- und eiweißhaltigem Harn 427
— Bildung bei der Oxydation physiologischer, stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung 245
— Vorkommen im Pflanzenreich 245
Harnstoffgehalt im menschlichen Harne 426
Harz, Nachweis in Fetten und Seifen 646
— von Pinus palustris Müll. 24
— — Podophyllum-Rhizomen 31
Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret 28
Harze, Bestimmung des Schmelzpunktes 457
— — der Verunreinigungen in Hartharzen 13
— Löslichkeitsbestimmung 12
Harzöl, Nachweis im Leinöl 517
Harztinkturen, Untersuchung 412
Haschisch, wirksamer Bestandteil dess. 36
Häutchen, Herstellung wasserdichter aus Hausenblase, Kollodium, Lack u. dergl. 417
Hausenblase, Herstellung wasserdichter Häutchen aus ders. 417
Hausschwamm 58
Heberpipette 143
Hefe 628
— Anwendung von Dauerhefe bei der Gärungsprobe zum Zuckernachweis im Harn 435
— — als Reagens in der Nahrungsmittelchemie 455
— Bedeutung der Enzyme im Hefeleben 373
— Bestandteile 56
— Darstellung von Preßhefe 623
— Dauerhefe und Gärungsprobe 57
— Einwirkung der Oberhefe auf Gentiobiose 373
— medizinische Anwendung 57
— Nachweis von Unterhefe in gelagerter Preßhefe 624
— Stärkemehlgehalt von Preßhefen 624
— therapeutisch wirksame Substanz aus ders. 56
— Wasserbestimmung 596
— Wirkung von Alkohol und Säuren auf das Invertin ders. 376

Hefeextrakt, Nachweis 585. 586
Hefeextrakte 584
— Untersuchung 585
Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens 5
Heisteria trillesiana Pierre 80
Heißwassertrichter 189
Heizvorrichtung für Extraktionsapparate 188
Helichrysum italicum 89
— angustifolium Sweet, Öl dess. 294
Herba Centaurei minor., Verfälschung 60
— Polygoni avicularis 91
Herbstzeitlosen, Colchicingehalt 72
Hermophenylreaktionen 261
Heroin und Morphin, Unterscheidung 334
— Nachweis 339
Heroinum hydrochloricum 338
Herudin 121
Hesperideen-Öle 295
Heufieber-Serum 385
Hevea brasiliensis 11
— Spruceana 11
Hexamethylentetraminderivate, Darstellung basischer 288
Himbeeren, Vorkommen von Salicylsäure 562
Himbeersaft, Darstellung 565. 566
Himbeersirup, Darstellung 566
Hippocastanaceae 63
Histidin, Darstellung und Konstitution 371
Hodgsonia Kadara Miq. Samen ders. 43
Holocainchlorhydrat, Unverträglichkeit mit Protargol 367
Holz, direkte Gewinnung von Terpentin und Terpentinöl aus dems. 21
— Rhodiser 40
Holzessig, Reinigung des rohen von Teer 214
Holz-Gift 17
Holzöl, giftige Eigenschaften des chinesischen 514
Homeriana 91
Honig 569
— Analyse eines Kongo-H. 577
— Bestimmung der Glykose 573
— — des Wassergehaltes 574
— Einwirkung der Hitze 575
— Prüfung und Beurteilung 574
— Vorkommen von Invertin 577
Honigdextrin des Tannenhonigs 576
Honigfälschungsfrage 575
Honthin, Reaktionen 275
Hopfen 598
— Gehalt an Senfölbildenden Glykosiden 116
— Wasserbestimmung 596
Hopfen, Wertschätzung und Ausnutzung 598
Hopfenöl 297
Hülsenfrüchte, Ermittelung von Kupfer 542
Hülsenfruchtmehle, Nachweis durch eine biologische Methode 553
Hydrargyrum carbolicum, Gewinnung 262
— oxydatum 189
— — Löslichkeit und Dissociation 189
Hydrastinin, Reagens 345
Hydroxyde, kolloidale 153
Hydroxylamin, Bestimmung, volumetrische 167
— Darstellung durch elektrolytische Reduktion der Salpetersäure 167
Hyoscyamin in Hyoscyamus *muticus* 112
Hyoscyamus muticus, als eine Quelle für Hyoscyamin 112
Hypochloritmasse, Herstellung einer festen 183

I.

Ichthyol, Isarol als Ersatzmittel *205*
Ichthyoleiweiß 367
Ichthyolrohöl, Darstellung 205
Illicium religiosum 311
Imperatoria Ostruthium, äther. Öl ders. 297
Impfvirus, keimtötende Eigenschaften des Glyzerin 383
Imide, Verseifbarkeit durch Fermente 373
Indigo, Salze 360
Indigofera 20
Indikan, Bestimmung im Harn 440
— Entstehung im Tierkörper 438
— Nachweis im Harne 439
Indikator, neuer acidimetrischer 225
— Methylorange als solcher 263
Indikatoren zur maßanalytischen Bestimmung der Chinaalkaloïde 326
Indikatoren-Kommission des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, Bericht ders. 152
Indol, Anwendung zur Herstellung synthetischer Blumengerüche 287
Indol, Bestimmung und Nachweis in den Fäces mittels der Ehrlichschen Dimethylamidobenzaldehydreaktion 446
Indoxyl, Nachweis in pathologischen Harnen 441
Infusa 404
Ingasbaum 19
Ingwer 587
— Anbau und Präparierung 116

Inhalationsapparat, neuer 147
Inocarpus edulis 554
Insektendarm, Vorkommen von Invertin 577
Insektenpulver, Analysen 38
— Verfälschungen 39
Intoxikation mit α-Encaïn 284
Inula viscosa Desf., Öl 297
Invertase, Vorkommen in Pflanzen 376
Invertin der Hefe, Wirkung von Alkohol und Säuren 376
— Vorkommen im Honig und Insektendarm 517
Invertzucker, Saccharose, Raffinose und Glukose, Bestimmung nebeneinander 571
Ipecacuanha-Alkaloïde 345
— getrennte Bestimmung der einzelnen 101
— Reaktionen 346
Ipecacuanhasäure 103
Ipecacuanhawurzel, Aschengehalt 103
— Prüfung 102
Ipoeh-akka 16
— -Kajoh 17
— -Seloewang 17
Iridaceae 63
Isarol als Ersatzmittel des Ichthyol 205
Isatinsalzsäure zur Bestimmung des Harnindikans 440
Isländisch Moosöl 298
Isobarbaloïn 353
Isopral, neues Schlafmittel 208
Isopyrin 96
Isopyrotitrarsaures Eisen als acidimetrischer Indikator 225
Isopyrum, Alkaloïde 96
— thalictroïdes, Alkaloïd in dems. 96
Izal 407

J.

Jacaratia digitata 9
— dodecaphylla 8
— heptaphylla 9
Jambosa domestica 7
— vulgaris 7
Jams, Zusammensetzung 568
Jatrevin 305
Jod 157
— Ausscheidung und Bestimmung im Harn 421
— Bestimmung in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten 202
— -Calciumnitrat, ein neues Reagens auf Cellulose 254
— Löslichkeit in Glyzerin 160
— als Mittel zur Sterilisation von Wasser 637
Jod, Nachweis in Salpetersäure 168
— — — Fucus vesiculosus und in den daraus hergestellten Präparaten 26
— — im Harn 420
— als Reagens auf Terpin 312
— Schwankungen des Jodgehaltes im Blut 447
Jodcatgut 418
Jodcodeïn 338
Jodeosin, Einfluß auf die Verdauung 464
Jodgehalt der tierischen und pflanzlichen Zelle 160
Jodgorgosäure 121
Jodgrün, Einfluß auf die Verdauung 464
Jodide, Bestimmung in Gemischen mit anderen Salzen 161
— Nachweis 159
Jodierungsprodukte der Albuminstoffe, Kenntnis 363
Jodkalium, Bestimmung im Harn 421
Jodlösung, titrierte zur Bestimmung der schwefligen Säure 163
Jodlösungen, Farbenunterschiede 160
Jodmetalle und Alkaloïdsalze, Wechselwirkung 324
Jodoform, Bestimmung der Reinheit 205
— Farbenreaktion 204
Jodoformverbandstoffe, bakteriologische Untersuchung 417
Jodometrie von Ferrosalzen 194
— der schwefligen Säure 163
— Titerstellung 152
Jodophen 263
Jodproben, Empfindlichkeit 420
Jodsäure, Einwirkung auf Morphin 335
— Nachweis in Salpetersäure 168
Jodtinktur, haltbare nicht reizende 418
Jodvasogen und ähnliche Präparate, Jodbestimmung 202
Jodverbindungen der Alkalien, Darstellung 177
Jodzahl des Baumwollensamenöl, Erdnußöl und einiger anderer Öle und Fette 511
— Bestimmung 507
— von Ölen und Fetten 507
— des Sesamöls 513
Johannisbeer-Marmelade, Erkennung 569
Johannisbeersirup 567
Johannisbrot, Bestandteil des unreifen 36
Juniperus Oxycedrus 43

K.

Kabeljau-Rogen 505
Kadeöl, echtes und Teeröl, Unterscheidung 48
Kaempferiaöl 298
Käse 499
— Bakteriengehalt der bei verschiedenen Temperaturen gereiften 499
— Brauchbarkeit der verschiedenen Fettbestimmungsmethoden 499
— Einfluß des Zuckers auf die Gärung 484
Käsefaktoreien, Beobachtung von Rostflecken 499
Kaffamarin 582
Kaffee 582
— Nachweis des Koffeïns 585
— Untersuchung 15
Kaffeefälschung 588
Kaffeegerbsäure, Viridinsäure, ein Oxydationsprodukt ders. 588
Kaffeesorten, arm an Koffeïn 582
Kainit, schnelle Bestimmung des Kalium 178
Kaiserbutter 498
Kakao 577
— Bestimmung des Schalengehaltes 580
— — — Theobromins 578. 579
— — der Xanthinbasen 578. 679
— Verfälschung des Puderkakaos 581
Kakaobutter und deren Surrogate 582
Kakaofabrikate, Untersuchung und Begutachtung 577
Kakaomasse, Herstellung aus fetthaltigen Kakaokernen 581
Kakaopräparate, Untersuchung 581
Kakaopulver, Herstellung eines malzhaltigen 581
Kakaowaren, Prüfung auf Zucker 579
Kakes, Zusammensetzung verschiedener 558
Kakifrüchte, Genießbarmachnng 561
Kakodylate, Reaktion 205
— toxikologischer Nachweis 670
Kakodylsäure, Reaktion 205
— toxikologischer Nachweis 670
Kaliapparate, neue 135
Kaliröhre, neuere Form 185
Kaliseife und Formaldehyd als Desinfektionsmittel 407
Kalium 177
— Bestimmung im Harn 423
— — als Pyrosulfat 181
— — schnelle in Kainit und Düngesalzen 178
— chloricum, Bestimmung in Tabletten 178
Kalium chloricum, Vorkommen von Zink 179
— cyanatum purissimum pro analysi 237
Kaliumbisulfat, Nichtexistenz in gegipsten Weinen 611
Kaliumchromat, Anwendung zum Nachweis von Strontium 184
Kaliumjodat, Anwendung in der Maßanalyse 180
Kaliumlaktat, Änderung der Drehungen der wäßrigen Lösungen 221
Kaliumpermanganat, reines 198
— Einwirkung auf Morphin 335
— Titerstellung mit oxalsauren Salzen 224
Kaliumtetroxalat, reines zu maßanalytischen Zwecken 222
Kalk, Trennung von Magnesia in Mineralwässern 643
Kalkgehalt des Sulfur praecipitatum 162
Kampfer, Thioderivate 299
Kampferöl 300
Kamphokarbonsäure 300
Kanten 26
Karakafrucht 28
Karbollysoform 260
Karbolsäure, Bestimmung in Verbandstoffen 416
— Prüfung 257
— Untersuchung 258
— — der rohen auf ihre Verwendung zur Desinfektion 258
Karbonate, neue Reaktionen zur Unterscheidung der verbreitetsten natürlichen 182
Karboxyäthyl-Kampfer 298
Kardamomen 117. 587
Kartoffeln, Bestimmung des Stärkegehaltes 549
— Herstellung eines Backmehles aus dens. 554
Kasein, Bestimmung des mittels Lab gefällten 484
— — volumetrische dess. und der übrigen Albuminoïde der Milch 483
— als Klärmittel für Bier 595
— und seine Spaltung beim Trocknen, Säureeigenschaften und Molekulargewicht 368
— Verdauung durch Pepsinsalzsäure und Pankreasferment 379
— Zustand in der Milch 482
Kaseïnsalze und Parakaseïnsalze, Untersuchungen und Beziehungen zu amerikanischem Cheddarkäse 501
Kastanienbaum, Ablagerung des Aesculin und Tannin 63

Katechu, Kultur und Zubereitung 74
Kautschuk, Bestimmung im Empl. adhaesivum 395
— Beurteilung 12
— von Eucalyptus corymbosa L. 77
— Prüfung 12
Kautschukabfälle, Beurteilung 12
Kautschukarten, Kenntnis und Prüfung 10
Kautschukheftpflaster 395
Kautschukprodukte, Ursache der Verschiedenheit ders. 11
Kaviar, Deutscher 505
— Italienischer 505
— rother 505
— Russischer 505
— — gepreßter 505
— Untersuchung 505
Kawaglykosid 90
Kawawurzel, Bestandteile 90
Kefirmilch, Benutzung zur Herstellung von Margarine 498
Kesselspeisewasser, sodahaltiges 643
Ketone, Vorkommen im Steinkohlenteer 254
Kickxia elastica, Kultur in den deutschen Kolonien 10
— in den deutschen Kolonien 10
Kilangit, Untersuchung 30
Kimanga, Gift der Sakalaven 74
Kinasen, mikrobische 381
— Vorkommen im Schlangengift 381
— Wirkung der mikrobischen auf das Verdauungsvermögen desPankreassaftes gegenüber Eiweiß 381
Kindermilch, Darstellung aus Milch durch Behandlung mit Kohlensäure 489
— humanisierte 467
— maternisierte 467
— pasteurisierte 467
— Pasteurisation in Hospitälern 467
— Pasteurisierungsapparat für dies. 146
— sterilisierte 467
— Zusammensetzung der Backhausschen 489
Kinder-Zwieback, Nährmehl 537
Kino, Enzym 88
— Malabar- 87
Kinoïn 87
Klärmittel für Wein und Bier 616
Kleber, Beziehungen zum Gesamt-Stickstoffgehalt 554
— Gewinnung in unveränderter Form 554
Kleistertrübungen, Nachweis im Bier 591
Klettenwurzelöl 301
Knöterich, russischer 91
Kobuschiöl 302
Kochflaschen-Isoliergriff 131
Kodeïnsirup und Senegaaufguß, Farbreaktion 404
Körperfett, Nahrungsfett und Milchfett, Beziehungen zu einander 492
Koffeïn, Bestimmung im Tee 586
— Nachweis im Kaffee 585
— — durch die Sublimationsmethode 586
Kognak, Ursache des Schwarzwerdens 622
Kohlehydrat, stickstoffhaltiges in der Leber 451
Kohlehydrate, Bestimmung in Nahrungs- und Futtermittel 462
— Einfluß auf die Eiweißfäulnis 365
— Entfernung aus Abwässern 641
— des Serumglobulins 369
— Verdaulichkeit 548
Kohlen, Bestimmung des Schwefelgehaltes 457
Kohlenoxyd, Bestimmung kleiner Mengen in der Luft 644
Kohlensäure, Bestimmung im Bier 592
— — in der Luft 644
— — — Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen 176
— — im Wasser 629
Kohlensäurebestimmungsapparat 135
Kohlenstoff 176
Kohlenwasserstoffe, Kresole und Seifen, Trennung 255
Kokoïn 515
Kokosbutter, gereinigte 515
Kola, Untersuchung 15
Kolanüsse, Togo- 112
Kollodium, Herstellung wasserdichter Häutchen aus dems. 417
Kolophonium, amerikanisches 23
— Nachweis geringer Mengen im Naphthalin 280
— der nordischen Fichte 25
Komanga, Gift der Sakalaven 74
Komprimiermaschine, automatische, System »Pfeil« 147
Konglutinbrot, Zusammensetzung 558
Konglutinzwieback, Zusammensetzung 558
Koniferen, Bau der Nadeln 21
Koniferensamen, Zusammensetzung 21
Konserven 540
— von Fischrogen 505
Konservendosen, Auskleidungsmaterial 541
Konservenindustrie, Verwendung von Aluminiumapparaten 540
Konservenverderber 543

Konservierung von Milchproben 474
Konservierungsmittel 540
— Gesundheitsschädlichkeit 543
Konservierungssalz »Lipsia« 582
Kontrolltrichter, selbstschließender 146
Kopale, chemische Konstitution 47
Kopraol zur Darstellung von Suppositorien und Globuli 410
Kornrade, Wirkung auf die Milchproduktion 471
Kosamsamen 109
Kraftnahrung, Riedels 539
Krebsextrakt 536
Kreolin, Darstellung 406
Kreosot, Prüfung 264
Kresapolin 260
p-Kresol und m-Kresol, Trennung 264
Kresole, Kohlenwasserstoffe und Seifen, Trennung 255
— Trennung von m- und p-Kr. 264
Kresolin 260
Kresolseifenlösung, Prüfung 259
Kresolseifenlösungen, Untersuchung 407
Kristallhydroperoxyd 157
Kristallalban 10
Kröte, die wirksamen Stoffe des Giftes ders. 122
Krotonöl, physikalische Eigenschaften 52
Kryogenin, Identitätsreaktionen 279
Kühe, Einfluß der Arbeitsleistung auf die Milchsekretion 478
Kühler, Rückfluß und Destillationsk. 136
— Schutztrichter zum Liebigschen 137
Kühlerhalter, neuer verstellbarer 137
Kürbiskerne, Ölgehalt 515
Kunstwein, Zusammensetzung 615
Kupfer 199
— Bestimmung, jodometrische als Cuproxantogenat 248
— Fällung als Cuprosulfocyanid 241
— Nachweis in Hülsenfrüchten 542
— Vorkommen im Most und Wein 612
Kupferbromid, Ausfällung durch Schwefelsäure 200
Kupferchlorid, Ausfällung durch Schwefelsäure 200
Kupferlösung, alkalische bei der Zuckerreaktion 433
— — Reduktion durch Glykose bei gewöhnlicher Temperatur 434
Kupferoxydul, gelbes 199
Kupferspuren in Speiseölen 505
Kupfervitriol, Unempfindlichkeit mancher Pilze gegen dass. 55
Kurkuma, Nachweis in Rhabarberpulver 98
Kurkumapapier 154
Kwass 622

L.

Labferment in Pflanzen 377
Labiatae 65
Lachsöl 515
Lack, Herstellung wasserdichter Häutchen aus dems. 417
Lactocoll 616
Lactonbrot 556
Lactose, Nachweis im Harn bei Gegenwart von Glykose 436
Lactuca sativa 88
— virosa 38
— — enthält kein mydriatisch wirkendes Alkaloïd 38
Lävousninsäure 66
Lävulinsäure, Nachweis, mikrochemischer 244
Laevulose, Verschärfung der Seliwanoffschen Reaktion 248
Lauraceae 20. 65
Lavendelöl 288. 303
Lavendelöle, englische 302
Leber, stickstoffhaltiges Kohlehydrat 451
Lebertran, Gewinnung, Marktlage und Prüfung 123
— Jodzahl 123
— künstlicher 128. 129
— Prüfung 124. 126
— — auf Robben- und Haitran 123
— Reaktion 524
— verdächtiger 126
— Verfälschungen 125. 126
— Wertbestimmung 124
Leberzuckerprobe, forensische Bedeutung 679
Lecanora sulphurea 66
Lecithin, Abnahme in erhitzter Milch 485
— des Eidotters 503
Lecithol 236
Lecythidaceae 20
Leguminosen 20
— eßbare der französischen Kolonien 550
Leinöl, Bleichen in kleinem Maßstabe 516
— Ersatz 518
— Prüfung auf Harzöl 517
— Untersuchung und Beurteilung 516
Leinölfirnisse, Verfälschung 518
Leinölschleim, Zusammensetzung 517
Leitungswasser, neues der Stadt Berlin 626

Lemongrasöl 303
Lemongrasöl, Aceton als Verfälschungsmittel 303
Leucantatoma 19
Leuchtgasvergiftung 673
Leucin und Tyrosin, Methode zur Trennung 229
Leukonin, Ersatzmittel für Zinnoxyd 655
Licet-Salz, Fleischkonservierungsmittel 582
Lichenes 66
Lignin, Bestimmung in Nahrungs- und Futtermitteln 462
Liköre, Bestimmung des Alkoholgehaltes 617
— und Süßweine 613
Liliaceen 20. 66
Limetteöl, westindisches 303
Linaceae 69
Linsen, Wertbestimmung 550
Liquor Aluminii acetici, Darstellung aus Alkalialuminat 215
— Cresoli saponatus, Untersuchung 407
— Ferri dialysati 195
— — oxychlorati, Bestimmung des Salzsäuregehalts 195
— — subacetici, geringe Haltbarkeit 215
Lithium 177
Lithiumkarbonat, Zersetzung durch Hitze 181
Lloydsche Reaktion 664
Loganiaceen 20. 70
Lophopetalum toxicum 37
Loranthaceae 71
Luft 644
— Analyse 644
— Bestimmung von Formaldehyd 645
— — kleiner Kohlenoxydmengen 644
— — der Kohlensäure 644
— neuer organischer Dampf in ders. 645
Luftstaub, Messung und Abwehr 644
Lykresol 407
Lymphe, keimtötende Eigenschaften des Glyzerins 383
Lysoform 407
Lysol 407

M.

Macilin 582
Macis, Untersuchung 587
— Verfälschungen 588
Magdalarot, Einfluß auf die Verdauung 464
Mageninhalt, Salzsäurebestimmung 448
Magensaft, neue gasometrische Chlorwasserstoffsäure-Bestimmung 448
Magensaft, Salzsäure-Bestimmung mittels Acidimeter 449
Magenverdauung von Eiweißstoffen, Endprodukte 450
Magerkäse, serbische 502
Magermilch, Apparat zur Fettbestimmung 481
Maggis Suppenwürze 536
Magnesia, Bestimmung, neue gewichtsanalytische 170
— -Pottascheverfahren 185
— Trennung vom Kalk in Mineralwässern 643
— Verwendung von kalzinierter für die Veraschung organischer Substanzen 456
— usta, Löslichkeit in Wasser 185
— — Verwendung zur Bestimmung des Amidstickstoffes 460
Magnesium 185
— Nachweis in Calcium carbonicum 182
Magnesiumkarbonat und Doppelverbindungen dess. 185
Magnolia Kobus D. C. 302
Magnoliaceae 72
Maiskorn, Eiweißkörper dess. 550
— Zusammensetzung 550
Maisöl, Vorkommen von Phytosterin 519
— — — Sitosterin 519
Maissamen, neue albuminoïde Substanz aus dems. 62
Malaria-Serum, Herstellung 386
Maltose, Nachweis kleiner Mengen neben Glykose 249
Malvaceae 72
Malz, Beziehungen zwischen Eiweiß- und Extraktgehalt 596
— Einfluß der Beschaffenheit auf die Zusammensetzung der Würze 597
— Keimfähigkeit 597
— Nachweis geringer Arsenmengen 669
— Stärkeverflüssigungsvermögen 597
— Vorgänge beim Karamelisieren 598
— Wasserbestimmung 596
— Wassergehalt des lagernden 596
Malzanalyse 596
— Bedeutung von Grobschrot und Feinschrot 597
Malze, geschwefelte 597
Malzgetränk, Herstellung eines alkoholfreien und gehopften 598
Malzgetränke, Identifizierung und Zusammensetzung 598
Malzpräparate, Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit 597
Malzuntersuchung, Ausführung 596

Mandelfabrikate, Untersuchung 559
Mandelöl, Prüfung auf Pfirsichkernöl 519
— und verwandte Öle 520
Mangan 196
— Auftreten im Leitungswasser 687
— Bestimmung 196
— — als Schwefelmangan 196
Manganborate des Handels 197
Manganum peroxydatum medicinale, Darstellung 197
— saccharatum 410
Manihot 551
Manna, zwei neue Zucker aus ders. 77
Manneotetrose 77
Manninotriose 77
Mannit der normalen Harne 437
— Nitrate 211
i-Mannose, kristallisierte 250
Mapé 554
Maranta arundinacea 554
Margarine, Bestimmung des Nichtfettes 494
— Herstellung unter Benutzung von Kefirmilch 498
— Nachweis in Butter 496
— — geringer Mengen von Eigelb 498
— Verbesserung 493
Margarinebutter-Parfüms 498
Margarinekäse, Nährwert 502
Margosaöl 515
Marktmilch, hygienische Differenzierung auf biologischem Wege 465
Marmeladen 566
— -Industrie 566
— Zusammensetzung 568
Marsh'scher Apparat, Vervollkommnungen im Gebrauch 668
Marskaffee 583
Martieria cannifolia 6
Martiusgelb, Einfluß auf die Verdauung 464
Marzipan, Nachweis von Nitrobenzol 574
Mascarpone, Darstellung 501
Maßanalyse, Anwendung von Fehlingscher Lösung 201
Matadoröl 520
Maticoöl 304
Medizingläser mit eingebranntem Emailleschild 144
Meeräsche-Rogen 505
Meerwasser, Bestimmung der in dems. gelösten Gase 648
— — — stickstoffhaltigen Bestandteile 642
Mehl 547
Mehl, Nachweis von Wickenmehl 552
Mehle, Fettsubstanzen und Acidität 551
— als Nahrungsmittel verwendete exotische 554
— Säuregrad und analytische Daten 551
Meisterwurzöl von Imperatoria Ostruthium 297
Mekkabalsam 85
Melanthaceae 72
Melia Azedarach 20
— — Öl der Samen 515
Meliaceen 20. 78
— von den Philippinen 78
Melonenkerne aus Togo 48
Meniskus-Visier-Blende 142
Menispermeae 20
Mensuren aus Glas mit unverwischbarer Einteilung 142
Menthol-Derivate 305
Mentholbromid 305
Mentholemulsionen 396
Mentholjodid 305
Mentholreihe, Studien 305
Mercuro-Mercurialsalzlösungen Titrimetrie 188
Mercurosalzlösungen, Titrimetrie 188
Meßapparat mit automatischer Einstellung des Nullpunktes 142
Meßgefässe, Graduirung chemischer 142
Meßpipette, automatische 142
Metalle, Einwirkung auf Fettsäuren in der Wärme 212
Metalllösungen, Herstellung kolloidaler 158
Metallverschluß für Reagensgläser 131
Metanilgelb, Einfluß auf die Verdauung 464
Methanderivate 201
Methylalkohol, Acetonbestimmung 221
— Nachweis im Absinth 621
— — neben Äthylalkohol 206
— Nichtvorhandensein im Rum 622
Methyl-o-amidophenolsulfat zum Nachweis ungekochter Milch 468
Methylanthranilsäuremethylester im pflanzlichen Organismus 286
Methylendiguajakol, Darstellung seines Benzoësäureesters 267
Methylengrün, Einfluß auf die Verdauung 464
Methylester von Fettsäuren, Darstellung geschwefelter 216
Methylgallussäure 275
Methylorange, Anwendung als Indikator 152
Methylviolett, Reaktionen 624

Michelia Champaca 72
Micheliafett 72. 511
Miesmuschelextrakt, Darstellung 537
Mikroskopierlampe, elektrische 133
Mikrowage, zur quantitativen Gewichtsanalyse 140
Milch 465
— Abtötung pathogener Keime 466
— Analyse 476
— Anwendbarkeit der qualitativen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds 486
— Bakterium lactis aërogenes in ders. 466
— volumetrische Bestimmung des reinen Kaseïns und der übrigen Albuminoïde 483
— Darstellung sterilisierter und pasteurisierter 466
— Einfluß der Wärme auf die Gerinnung 467
— — des Zuckers auf die Gährung 484
— Kenntnis der Arteigenheit der verschiedenen Eiweißkörper 482
— Enzyme 485
— Erkennung von Mischungen mit Kälberrahm 482
— Fettbestimmung nach Adams, Gottlieb und Gerber 478
— — — Gerber 479. 480
— — schnelle 477
— — vergleichende 478. 479
— — in kondensierter 480
— — — der Magermilch, ein neuer Apparat für dies. 481
— Formaldehydbestimmung 486
— Gefrierpunkt 470
— Haltbarmachen konzentrierter 490
— Herstellung kondensierter mittels der Zentrifuge 489
— — von Säuglingsmilch durch Ausscheidung von Kaseïn mittels Kohlensäure 489
— entsteht beim Kochen ders. Schwefelwasserstoff? 470
— Konservierung 474. 475
— — für analytische Zwecke 474
— neues Konservierungsmittel 531
— Kontrole der Marktmilch in Tsingtau 465
— Lecithin-Abnahme in erhitzter 485
— Nachweis von Benzoë- und Salicylsäure 486
— — einer Erhitzung 470
— — ungekochter mittels Methyl-o-amidophenol 468
— — von Ziegenmilch 482
— Pasteuresierung in offenen Gefäßen 467
Milch, und deren Produkte, Verhalten der Typhusbazillen in dens. 465
— Refraktometer zu Fettbestimmung 481
— Schwankungen der Eiweißstoffe im Verlaufe einer Laktation 484
— — — Phosphorsäure je nach dem Alter 485
— Übergang des Futterfettes in dies. 473
— Unterscheidung roher von gekochter 467. 468
— — roher von gekochter, verschiedene Methoden 470
— — roher von gekochter nach dem Storch'schen Verfahren 469
— Untersuchungen und ihre physikalischen Konstanten 476
— Ursache unvollkommener Entrahmung 473
— auffälliges Verhalten einer im Sommer 1902 auf der Weide gewonnenen 474
— Zusammensetzung 476
— Zustand des Kaseïns 482
Milchbereitungsmasse, synthetische und deren Darstellung 491
Milchfett, Einfluß einiger Futtermittel auf die Beschaffenheit 473
— Fehlerquellen der gewichtsanalytischen Bestimmung 477
— Nahrungsfett und Körperfett, Beziehungen zu einander 492
Milchfleischextrakt 537
Milchkühe, Wirkung und Verbleib einiger an dies. verfütterten Mineralstoffe 471
Milchpräparate, Zusammensetzung verschiedener 491
Milchproben, Konservierung 474
— Untersuchung mit Konservierungsmitteln versetzter 475
Milchprodukte, gewichtsanalytische Fettbestimmung in festen und flüssigen, mittels der Zentrifuge 480
Milchproduktion, Wirkung der Kornrade auf dies. 472
Milchpulver, Herstellung 490. 491
r-Milchsäure, normaler Bestandteil des Harns 425
Milchsäure, Vorkommen im Wein 604
Milchsäurelösungen, Änderung der Drehungen 221
Milchsekretion, Einfluß der Arbeitsleistung der Kühe auf dies. 473
Milchzucker, Rohrzucker-Nachweis 250
Milletia sericea 20

Mimosaceae 73
Mimusops Henriquesii, Engl. et Warb. 106
Mineralcylinderöle, Nachweis von Asphaltpech 651
Mineralölbestimmung in Terpentinöl 525
Mineralöle, Säuregehalt gefärbter 650
— Bestimmung der organischen Säuren in gefärbten 509
Mineralsäuren, Nachweis im Essig 625
Mineralstoffe, Verbleib und Wirkung einiger an Milchkühe verfütterter 471
Mineralwässer, Darstellung 648
— Nachweis von destilliertem Wasser in künstlichen M. 648
— Trennung von Kalk und Magnesia 648
Mineralwasser 648
Mineralwasserfabrikation, Apparate für dies. 150
Minjak tjampaka 72
Mischzylinder aus Glas mit unverwischbarer Einteilung 142
Mistela und Liköre 618
Mistellweine, Gehalt an ätherlöslichen Säuren 618
Mohn, Beobachtung an Handelsmohnen 551
Mohnöl, Bleichen in kleinem Maßstabe 516
— sesamölhaltiges 520
Molkereimilch, Abtötung der pathogenen Keime durch Erhitzen ohne Schädigung der Milch und Milchprodukte 466
Molybdänsäure, Anwendung zur Fällung von Phosphorsäure 171
Monsis Bouillon 586
— Bouillonpräparate 587
— Schildkrötenextrakt 586
Moorwasser, Entfärbung durch Alaun 687
Moraceae 20. 74
Moringa pterygosperma s. oleifera, Öl der Früchte 515
Morphin, Bestimmung im Opium 83. 335
— — in Organteilen 668
— Einwirkung von Oxydationsmitteln namentlich von Kaliumpermanganat und Jodsäure 335
— Farbenreaktion 334
— und Heroin, Unterscheidung 334
— Identitätsreaktion 334
— Lloyd'sche Reaktion 664
Oxydation durch den Saft von Russula delica 60
Morphin, Verbleib im tierischen Organismus 662
Morphinderivate, pharmakologische Untersuchungen 336
Morphingehalt des Opiums 84
Morphinvergiftungen, Behandlung mit Kaliumpermanganat 664
Morphinum bitartaricum 334
— hydrochloricum, Verhalten gegen Salzsäure 333
Morphium-Atropinvergiftung 662
Moesersche Kristalle 675
Most, Kupfergehalt 612
Mucuna Blumei 20
— gigantea 20
Mühle, neue für Laboratorien 148
Musa sapientium 554
Musaceen 20
Muskatblüte, Reserve-Kohlehydrate ders. 75
Muskatnuß, Reserve-Kohlehydrate ders. 75
Mutterkorn, Nachweis mittels Serum 552
Mutterkornpilz, Vegetationsformen 57
Myogen, ein neues Eiweißpräparat 538
Myrcia-Arten 6
Myrciaria-Arten 7
Myristicaceae 75
Myristicin, Konstitution und sein Vorkommen in französischem Petersilienöl 306
Myrosin, Darstellung 377
Myrrhe, Trichloracetal-Chloralhydrat als Reagens für dies. 34
Myrrhinum atropurpuerum 8
Myrsiniaceae 76
Myrtaceae 5. 76
Myrtus-Arten 8

N.

Nähmaterial, Prüfung von chirurgischem 417
Nährpflanzenextrakt 536
Nährpräparate 532
Nährwert von Margarinekäse 502
Naftalan, Untersuchung 206
Nahrungsfett, Körperfett und Milchfett, Beziehungen zu einander 492
Nahrungsmittel, Bakteriologie 464
— Bestimmung von Cellulose und Lignin 462
— — der Kohlehydrate 462
— — — Salicylsäure bei Gegenwart von Pflanzensäuren 464
— Nachweis geringer Arsenmengen 669
— — von Benzoë- und Salicylsäure 463

Nahrungsmittel, spektroskopischer Nachweis von Farbstoffen 463
— organisch gebundene schweflige Säure ders. 458
— Verfahren zur Herstellung 540
— Untersuchung und Beurteilung von eigelbhaltigen 505
— Zersetzung durch Kleinwesen 464
— Zulässigkeit künstlicher Farbstoffe zum Färben ders. 463
Nahrungsmittelpräservative, Anwendung und Mißbrauch 543
Naphta, Desinfektionsmittel aus der russischen 201
Naphthalin, Nachweis geringer Mengen Kolophonium 280
β-Naphthalinsulfoderivate der Aminosäuren 281
β-Naphtholdisulfosäure R., Quecksilberverbindung, Darstellung 280
Naphthole, Unterscheidung 280
Naphtolgelb, Einfluß auf die Verdauung 464
β_1 β_3-Naphtholsulfosäure, Quecksilberoxychloridverbindung, Darstellung 280
Narkoseäther, Prüfung 209
Narkotin, Bestimmung im Opium 340
— Reaktion 665
Natrium 177
— Bestimmung als Pyrosulfat 181
— lygosinatum 268
— Magnesiumkarbonat 186
Natriumacetat, Löslichkeit 215
Natriumbisulfat zur Sterilisation des Trinkwassers 638
Natriumdioxyd, Einwirkung auf Paraform 220
Natriumhydroxyd, Nitritgehalt 178
Natriumkarbonat, natürliches in Togo 178
— Zerfall gelöster in Kohlenoxyd und Ätznatron 178
Natriumnitrit, jodhaltiges 178
Natriumoxalat zum Einstellen von Normalflüssigkeiten 223
Natriumsulfit, Beziehungen zur Rotfärbung des Fleisches 529
— Zusatz zu Rindfleisch 528. 529
Natriumsuperoxyd zur Schwefelbestimmung im Harn 422
Nebennieren, blutdrucksteigernde Substanz ders. 392
— -Präparate, haltbare 392
Nelkenöl 307
— Wertbestimmung 306
Nelkenwurzelöl 307
Nerol 287
— Vorkommen in ätherischen Ölen 287
Neroliöl 295. 296
Nessos Muschelkraft 538
Nété 554
N'Gula 88
Nikotin 665
— Studie 342
— Synthese 343
Nirvanin, Nachweis, mikroskopischer 272
— Unverträglichkeit mit Protargol 367
Nitrate, Bestimmung im Wasser 631. 632. 633
— der normalen Harne 437
— des Mannits und Dulcits 211
— Reduktion durch Abwässer 640
Nitrat-Stickstoff, Bestimmung 461
Nitrifikation in Oxydationsbeeten 640
Nitritgehalt des Natriumhydroxydes 178
Nitrobenzol, Nachweis im Marzipan 574
— Vergiftung durch dass. 660
Nitroprussidbrucin 323
Nitroprussidchinidin 323
Nitroprussidchinin 323
Nitroprussidstrychnin 323
Nitroprussidwasserstoff in Verbindung mit Alkaloïde 323
N'Kula du Mayombé 88
Normallösungen, Herstellung nach Volumengewicht 152
Normaltropfpipette 143
Nucleïnsäure und deren phosphorsäurehaltigen Abbauprodukte, Darstellung von Formaldehydverbindungen 372
Nuco-Kakao 581
Nukoïne 582
Nutrium 538

O.

Oblatenkapseln, Trockenverschluß 395
Obst, geschwefeltes Dörrobst 561. 562
— Vakuumtrockenverfahren 542
Obstkonserven, Karamelbildung und Inversion 566
Ocubawachs 76
Öl aus Apfelsamen 510
— — Apfelsinensamen 510
— — Birnensamen 510
— — Capsicumsamen 510
— — Cistus monspeliensis 292
— — — salviifolius 292
— — Gerstensamen 510
— — Koriandersamen 510
— — Wassermelonensamen 525
— der Elaeococca vernicia, feste Säure dess. 52

Öl von Psoralea bituminosa L. 307
— der Samen von Robinia Pseudacacia, Caragena arborescens, Trifolium repens und T. pratense perenne 510
— der Zitronenkerne 81
— ätherisches von Achillea millefolium 288
— — der Akazienblüten 289
— — einer Andropogonart aus Kamerun 289
— — des Holzes der Atlaszeder 291
— — von Cinnamomum pedatinervium 65. 291
— — aus Helichrysum angustifolium Sweet 294
— — von Inula viscosa Desf. 297
Öle, unverseifbare Anteile ders. 507
— Bestimmung des spezifischen Gewichtes 506
— erhitzte 506
— fermentative Spaltung 378
— und Fette 505
— Hydrolyse mit verdünnten Säuren 507
— indische 514
— Jodzahl 507
— Rolle der Gegenwart von Zucker in den Ölsamen bei der Bildung ders. 4
— unbekannte und weniger bekannte 512
— äther., Bestimmung im Absinth 621
— — Bestimmung von Äthylalkohol 208
— — aus Cistusarten 292
— — Refraktometerzahlen 286
— — Untersuchung und Wertbestimmung 288
— — Vorkommen von Nerol 287
— fette, Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen mit Mineralölen 507
— — Einfluß der Luftoxydation auf die Zusammensetzung und analytischen Konstanten 506
— — Nachweis durch mikrochemische Verseifung 1
— — Oxydation 231
Ölemulsionen, Darstellung mit Emulgen 396
Ölgehalt der Kürbiskerne 515
Öllacke, Zusammensetzung und Wert 650
Ölsamen, Gegenwart von Zucker und dessen Rolle bei der Bildung der Öle 4
Oenanthe crocata 116
Olea 404
Oleaceae 77
Oleum Amygdalarum, Prüfung 232
— — und verwandte Öle 520
— Anethi 292
— Anisi 288
— Bergamottae 288
— Caryophyllorum, Wertbestimmung 306
— Foenu-graeci 293
— Gynocardiae, Prüfung 518
— Jecoris aselli, Gewinnung, Marktlage und Prüfung 123
— — — Jodzahl 128
— — — künstliches 128. 129
— — — Prüfung 124. 126
— — — — auf Robben- und Haitran 125
— — — verdächtiges 126
— — — Verfälschungen 125. 126
— — — Wertbestimmung 124
— Lavandulae 288. 302. 303
— Lichenis islandic. 298
— Menthae piperitae, Prüfung auf Geschmack 305
— — — Untersuchung 309
— — — neues Verfälschungsmittel 304
— Nucistae 75
— Ovorum 283
— phosphoratum 404
— Rosae arteficiale 308
— Santali, Untersuchung 309
— Stillingiae, Zusammensetzung 53
Olibanum, Löslichkeit 35
Olivenöl, Cholesterin enthaltend? 521
— und seine Ersatzmittel 521
— gemischte Glyzeride 233
— marokkanisches 521
— Modifikation der Babcock-Blasdaleschen Viskositätsbestimmung 521
— Nachweis fremder Öle 520
— türkisches 78
— Verbesserung von tunesischem 79
Olivil 79
Ononin 355
Opium, Kenntnis der beim Opiumrauchen wirksamen Stoffe 85
— Morphin-Bestimmung 83. 335
— Morphingehalt 84
— Narkotin und Codeïn, Bestimmung 340
— persisches oder kleinasiatisches? 82
— Prüfung 84
Opiumbasen 333. 341
Opiumproduktion in Osaka Fu 83
Opiumvergiftungen, Behandlung mit Kaliumpermanganat 664
Opuntia vulgaris, Gummi ders. 35

Orange II, Einfluß auf die Verdauung 464
Orangenblütenextraktöl 296
Orangenblütenöl, bitteres 296
Orangenblütenriechstoff 295
Orangenblütenwasseröl 295
Orchidaceae 80
Orcinmonomethyläther, Einwirkung von Salpetersäure auf dens. 265
Origanum floribundum Munbg. s. cinereum De Noë 65
Orthoform-neu-Sublimat 267
— — Verbindungen und Derivate 267
Osazone, Überführung in Osone 248
Osone, Darstellung aus den Osazonen der Zucker 248
Osseomucoïd 372
Oxalsäure, Bestimmung im Harn 425
— Bildung in grünen Pflanzen 3
— Eisenchlorid als Reagens 222
— Hämaturie durch dies. nach Genuß von Rhabarber 425
— Vorkommen im Wein 604
Oxalsäure, Salze ders. zur Titerstellung von Kaliumpermanganat 224
Oxyaminsäuren, Synthese 230
Oxyardisiol 76
Oxydasen, Einwirkung auf Toxine 388
— Vorkommen in Zuckerrüben und Erbsenkeimlingen 377
Oxydationsbeete, Nitrifikation in dens. 640
Oxykampfer 299
Ovos 534. 536
Ozon 155
Ozon, Bestimmung 155
— zur Verbesserung von Wasser 637
— als Wassersterilisierungsmittel 637

P.

Pachypodium Rutenbergianum 29
Pakoe Hadji 44
Pakoeïn 44
Palmae 20. 81
Palmitodistearin, natürlich vorkommendes und synthetisches 231
Palmkernöl aus den Früchten von Elaeïs guineensis 521
Palmöl aus den Früchten von Elaeïs guineensis 521
Pangium edule 19
Paniermehl, gefärbtes 560
Pankreasfermente, Verdauung des Kaseïn durch dies. 379
Pankreassaft, Analyse des normalen menschlichen 450
— Beeinflussung des Verdauungsvermögen gegenüber Eiweiß durch mikrobische Kinasen 381
Papain, Gewinnung 86
Papaveraceae 82
Papaverin 341
Papayaceae 86
Papilionaceae 86
Paraffin, Bestimmung des Schmelzpunktes 457
— Nachweis geringer Mengen Ceresin 201
Paraffinum solidum, Verbesserung 415
Paraform, Einwirkung von Natriumdioxyd 220
Parakresse, Bestandteile 38
Paranitrophenol als Indikator 262
Paranukleïn im Cheddarkäse 500
Paraoxybenzoësäure, Bromderivate 272
Parkia biglobosa 554
Pasteurisation der Kindermilch in Hospitälern 467
Pasteurisierung der Milch in offenen Gefäßen 467
Pasteurisierungsapparat für Kindermilch 146
Patentflaschenverschluß, neuer 145
Pech, Eisengehalt 592
— Schmelzpunktbestimmung 650
Pentosanhaltige Stoffe, Hydrolyse 461
Pentosen, Isolierung 461
Pentosereagens 432. 433
Pentosereaktionen und Pentosurie 432
Pepsin, Bestimmung nach Mette 449
— verdauende Kraft des käuflichen 378
Pepsine des Handels, Trypsingehalt 380
Pepsinsalzsäure, Verdauung des Kaseins durch dies. 379
Perchlorate, Bestimmung 158
Perilla ocymoides, Öl der Samen 512
Perillaöl 512
Peroxyde, Einwirkung auf Toxine 383
— Nachweis im Äther 209
Persodin, als Antidot bei Strichninvergiftungen 351
Perubalsam, antibakterielle Eigenschaften 88
— Löslichkeit in Weingeist 88
Pest, aktive Immunisierung gegen dies. mittelst abgeschwächter Kulturen 386
Petersilienöl, Vorkommen von Myristicin im französischen P. 306
Petroleum, Beseitigung seines Geruchs 201
— Prüfung 649
Petroleumdestillat als Verfälschung für Terpentinöl 312
Petroleumdestillationsprodukte, Beseitigung des Geruches 201

Pfeffer 587
— Beurteilung nach Gehalt an Rohfaser und Piperin 588
— künstlicher in Körnern 589
— Untersuchung des langen 91
— Verfälschungen 588
Pfefferminzöl, amerikanischer 805
— Prüfung auf Geschmack 805
Pfeilgifte von Borneo 16
— aus Deutsch-Ostafrika 18
Pferdefleisch, konserviertes 581
— Nachweis durch ein spezifisches Serum 528
Pferdesterbe-Serum, Herstellung 386
Pfirsichkernöl, Nachweis im Mandelöl 519
Pflanzen, Eiweiß-Aufbau in dens. 4
— Labferment ders. 377
— Nachweis von Formaldehyd in dens. 2
— — — Rohrzucker 4
— Oxalsäurebildung in grünen 3
— Rolle des Calciumoxalats in der Ernährung ders. 4
— Vorkommen von Invertase 376
Pflanzenanalysen 1
Pflanzenschleime, Kenntnis 1
Pflanzentalg, chinesischer, Untersuchung 523
Pflanzenteile, Vorkommen von Skatol 287
Pflasterherstellung 396
Pflaumen, Zusammensetzung getrockneter 561
Pharmacotherapie der Äthero-Oleosa 286
Pharmakopöe, neue italienische 151
— Supplement zur niederländischen 150
Pharmakopöekommission, Vorschläge der französischen zur Darstellung und Prüfung einiger Fluidextrakte 397
Phaseolus lunatus 20
Phenacetin, Identitätsreaktion 277
Phenoläther 265
Phenole, Bestimmung in Verbandstoffen 416
— Einwirkung des Dimethylsulfates auf dies. 276
— mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung 257
Phenolphtaleïn, Verhalten zu Alkalibikarbonaten und -karbonaten 282
Phenylglycin und dessen Homologe Darstellung 256
— Reaktion 256
Phenylhydrazin, Zuckerprobe mit oxalsaurem 433
Phloxin R.B.N., Einfluß auf die Verdauung 464
Phospor 168
— Bestimmung, jodometrische 168
— — in öliger Lösung 169
— als Katalysator 168
— Lölichkeit 168
— forensischer Nachweis 657. 658. 659
Phosphorsäure, Bestimmung neue gewichtsanalytische 170
— — in Wein und Bier 607
— Fällung mittels Molybdänsäure 171
— Schwankungen je nach dem Alter der Milch 485
Phosphorsesquisulfid 659
Phosphorsuboxyd 170
Phosphorwasserstoff, Giftigkeit 659
Phtalsäure, Darstellung 281
Phyllocalix edulis 6
— tomentosus 6
Phytolacca decandra, Blätter als Verfälschung von Folia Belladonnae 109
Phytosterin, Abscheidung aus Mischungen von fettem Öl und Mineralöl 507
— in Maisöl 519
Pikrinsäure, Löslichkeit in Äther 263
Pikrinsaures Rubidium 264
Pikroglobularin 62
Pillenroller mit elektrischem Betrieb 149
Pilocarpin, Konstitution 347
Pilocarpusblätter 45
Pilulae 404
— Blaudii, Prüfung auf Ferrokarbonat 404
Pilze, Unempfindlichkeit gegen Kupfervitriol 55
Piment 587
Pink Root 71
Pinus Laricio Poiret, Harzbalsam aus dems. 23
— palustris Müll, Harz ders. 24
Piper Cubeba, Fälschung der Früchte mit solchen von Piper ribesoides 91
— ribesoides, Früchte als Fälschung solcher von Piper Cubeba 91
Piperaceae 90
Piperidin, p-sulfaminbenzoësaures 285
Piperidinsalz, Darstellung eines neuen 285
Pipette, automatische 142
Platin, kolloidales 153
Pleospidsäure 66
Podocarpaceae 93
Podophyllin 31

Podophyllin, Untersuchung 32
Podophyllumharz 31
Podophyllum-Rhizome, Harz ders. 31
Pökelsalz 531. 532
— Grüners 532
Pohon-Upas 20
Polarisation von Saccharose, Temperaturkorrektionen 571
Pollantin 386
Polygonaceae 91
Ponceau R.R., Einfluß auf die Verdauung 464
Pongamia glabra, Öl der Bohnen 514
Ponticin 356
Praeservaline 532
Praeservesalz 531
Primulaceae 94
Primulaceen, Vorkommen von Volemit 94
Primulin, Einfluß auf die Verdauung 464
Prioria copaifera, Griesebach 14
Protargol, Unverträglichkeit mit den Chlorhydraten des Tropakokaïns, Holokaïns, Nirvanins und Eukains A. 367
Proteïde, Fällung durch Alkohol und gewisse andere Reagentien 361
Proteïnstoffe, jodbindende Gruppe 364
Protium Carana 35
Proton 539
Protylin 366
Prozeßbutter 497
Pseudocannabinol 37
Pseudocaryophyllus sericeus 8
Pseudonukleïn im Cheddarkäse 500
Pseudopapaverin 342
Psidium-Arten 7. 8
Psoralea bituminosa L., Öl ders. 307
Psychotrin 346
Pterocarpus cabra, Wild 88
Ptomain, dem Veratrin ähnliches 666
Pulegon, Derivate 305
Pumpernickel, Zusammensetzung 558
Punica granatum, Beförderung ihrer Kultur 77
Purinbestimmung im Harn mittels Purinometer 431
Purinometer zur Purinbestimmung im Harn 431
Pyknometer 144
Pyramidon, Antipyrylharnstoff ein Stoffwechselderivat dess. 436
— Farbenreaktionen 284
— Identitätsreaktion 284
— -Orthoform 267
Pyridin und Goldchlorid, Verbindungen 285
Pyrocusparin 344

Q.

Quecksilber 187
— Bestimmung 187
— — volumetrische 187
— Entfernung aus mit Mercurinitrat behandelten Flüssigkeiten 569
— kolloidales 153
— Nachweis im Harn 424
Quecksilbercyanid, Bestimmung jodometrische 238
Quecksilberjodide, Farbenänderungen bei verschiedenen Temperaturen 189
Quecksilbernitrat bei der Harnstoffbestimmung 427
Quecksilberoxychloride 189
Quecksilberoxychloridverbindung der $\beta_1 \beta_2$-Naphtholsulfosäure, Darstellung 280
Quecksilberoxycyanide 238
Quecksilberoxyd 189
— Löslichkeit des roten und gelben und seine Dissociation 189
Quecksilberpräzipitat, weißes der Pharmakopöen 190
Quecksilbersalicylat 270
Quecksilberseifen 405
Quecksilbervelopurin 415
Quecksilberverbindung, der β-Naphtoldisulfosäure R, Darstellung 280
Quellen, heiße von Furnas 644
— mineralischer Gase 644

R.

Rabelaisia philippinensis 37
Radix Aristolochiae cymbiferae 30
— Belladonnae, minderwertige 109
— Ipecacuanhae 99
— — Aschengehalt 103
— — getrennte Bestimmung der einzelnen Alkaloïde 101
— — zur Kenntnis ders. 103
— — Wertbestimmung 99. 100. 102
Raffinose, Sacharose, Invertzucker und Glykose, Bestimmung nebeneinander 571
Raffinosebestimmungen 571
Rahm, vergleichende Fettbestimmungen 478. 479
Rahmkäse, Darstellung des lombardischen »Mascarpone« 501
Rancet 27
Ranunculaceae 94
Ranzigwerden der Butter, Ursache 492
Raphiden in den Sabadillsamen 69
Rapid, Analysentrichter 139

»Rapid«, Schwefelbestimmungsverfahren 457
Reagensgläser, Metallverschluß für dies. 181
Reagensglas mit Trichteraufsatz 181
Refraktometer, Verwendung zur Milchfettbestimmung 481
Refraktometerzahlen einiger ätherischer Öle 286
Reibmaschine nach Palmié 150
Reisöl 528
Resina Dammara 45
— Thapsiae 116
Resinatweine 615
Retama monosperma, Lokalisation der Alkaloïde 87
— sphaerocarpa, Lokalisation der Alkaloïde 87
Rettichöl 512
Rhabarber 92
Rhabarberpulver, schneller, Nachweis von Kurkuma 98
Rheum-Arten, neues Glykosid Ponticin aus dens. 356
Rhizoma Filicis, Beschaffenheit des käuflichen 58
— — Drüsenhaare und Schuppen dess. 58
— Galangae majoris 117. 118
— Hydrastis 95
— Zingiberis Miogae 117
Rhodan und Brom, Trennung 240
Rhodanwasserstoff in Verbindung mit Alkaloïden 323
Ricinusölkuchen, Schädlichkeit und anatomische Charakteristika 53
Riechstoffe, bakterizide Wirkung einiger 286
Rimuharz 93
Rimusäure 93
Rindfleisch, Zusatz von schwefligsaurem Natrium zu gehacktem eine Fälschung? 528
Ripolin 617
Rizinusöl, Reinigung dess. 233
Robinia Pseudacacia, Öl der Samen 510
Robuston 589
Rohrzucker, Bestimmung des Wassergehaltes 569
— Nachweis in Milchzucker 250
— in Pflanzen 4
— Rückgang bei Lagerung und Transport 570
Rohzucker, Lagerungsversuche 570
Rosaceae 96
Rosenöl, künstliches 308
Rosmarin 38
Roßkastanien, Saponin-Gewinnung 358
Rostflecke in Käsereien 499
Rotlauf-Immunserum, Gewinnung eines haltbaren aus Rohserum 387
Rubaochia glomerata 5
Rubiaceae 96
Rubidium 177
— Bestimmung als Hydrosulfat 181
— pikrinsaures 264
— zitronensaure Salze dess. 227
Rückfluß und Destillationskühler 136
Ruellia ciliosa 71
Rum, Nichtvorhandensein von Methylalkohol 622
Russula delica, Oxydation des Morphins durch den Saft ders. 60
Rutaceae 104

S.

Saatkrähe, Albumine des Eiweißes der Eier 503
Sabadillsamen, Raphiden in dens. 69
Sabbatia Elliottii 61
Saccharimeter, einfaches zur Zuckerbestimmung im Harn 435
Saccharin, Derivate mit Ammoniakverbindungen 266
— Nachweis im Bier, Wein u. s. w. 592. 593
Saccharose, Raffinose, Invertzucker und Glykose, Bestimmung nebeneinander 571
— Temperaturkorrektionen bei der Polarisation 571
Sättigungsmaschine für die Mineralwasserfabrikation 150
Säuglingsmilch, Darstellung aus Milch durch Behandlung mit Kohlensäure 489
— Herstellung, neues Verfahren 466
Säuglingsnährpräparat, neues aus Buttermilch 490
Säureausgußapparat für Glasballons 146
Säuregrün, Einfluß auf die Verdauung 464
Säure-Imide, Verseifbarkeit durch Fermente 373
Säuren, Identifizierung organischer 278
— Wirkung auf das Invertin der Hefe 376
— — von Emulsin und anderen Fermenten auf dies. 375
Safran in der Krim 64
— Untersuchungen des russischen 63
— Verfälschungen 588
Safranin, Einfluß auf die Verdauung 464
— volumetrische Bestimmung 360

Safrannarben, eigentümliche Kristalle auf dens. 64
Sago 544
Sagus Rumphii 554
Salben mit Cearinum solidum und Unguentum Paraffini hergestellt 415
— — Velopurin bereitete 415
— -Reibschale, wägbare 149
Salicaceae 105
Salicin, Darstellung 357
— Lokalisation 105
Salicylsäure, Bestimmung 269
— — bei Gegenwart von Pflanzensäuren 464
— Nachweis, kapillaranalytischer, mittels Eisenchlorid 269
— — in Butter und Fett 496
— — — der Milch 486
— — — Nahrungs- und Genußmitteln 463
— natürliche und synthetische 268
— Vorkommen in Erdbeeren und Himbeeren 562
— — — Früchten 563
— — — Wein, Trauben und anderen Früchten 606
— Zersetzung durch Schimmelpilze 269
Salicylsäurebenzylester als Fixateur in der Parfümerie 271
Salicylsäureester der Chinaalkaloïde, Darstellung 332
Salipyrin-Orthoform 267
Salixarten 105
Salpetersäure, Bestimmung im Wasser 631. 632. 633
— Einwirkung auf Cholesterin 235
— Nachweis in der Schwefelsäure 164
— — im Wein 611
— Prüfung auf Jod und Jodsäure 168
Salze, Verhalten der wäßrigen Lösungen gegen Eisenpulver 191
— Wirkung von Emulsin und anderen Fermenten auf dies. 375
Salzlösungen, Bestimmung wässeriger S. mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer 151
Salzsäure, Bestimmung im Mageninhalt 448. 449
— Löslichkeit der Borsäure in ders. 175
— Verhalten des Morphinum hydrochloricum gegen dies. 333
Salzsäuregehalt des Liquor Ferri oxychlorati, Bestimmung 195
Samen, fermentative Vorgänge im keimenden 373
— fetthaltige 15
Sanatogen, russisches 540
Sanatol 259
Sandaraköl 309
Santalaceae 105
Santelholz, ostindisches 105
Santolina Chamaecyparissus 38
Santoninabkömmlinge, basische 358
Santoninstoffe, physiologisches Verhalten 358
Sapindaceen 20
Sapium 11
Sapoform 408
Sapones 405
Saponin, Gewinnung aus Roßkastanien 358
— Wirkung größerer Mengen 358
Saponine der Samen von Entada scandens 74
Sapotaceae 106
Sarcolobus narcoticus 19
Sarcinakrankheit des Bieres 594
Sardinen, Vorkommen von Blei und Zinn 542
Sarothamnus scoparius, Lokalisation der Alkaloïde 87
Sauerkraut, Darstellung 541
Sauerkrautgärung 541
Sauerstoff 155
— Bestimmung im Wasser 628
Schafkäse, relative Menge der flüchtigen Säuren des Fettes in den reifen 502
Scheidetrichter mit Bürette für Fett und Seifenanalysen 140
— neuer 139
Schinken, Färbung ders. 531
Schlafmittel, neue 248
Schlangengift, Vorkommen einer Kinase 381
Schleim von Leinöl, Zusammensetzung 517
Schmelzmargarine-Parfüms 498
Schmelzpunktbestimmungen, Flüssigkeitsbäder für dies. 154
Schmetterlingsseide, Ursprung der Färbung 651
Schnellfiltrierapparat 139
Schokolade 577
— Bestimmung der Xanthinbasen 578
— Zuckerbestimmung 579
— Zuckergehalt 579
Schokoladenwaren, Untersuchung 578
Schutzaufsatz aus Porzellan für Wasserbäder 134
Schutztrichter zum Liebigschen Kühler 137
Schú-yu 290
Schwefel 161

Schwefel, Bestimmung in Eisen und Stahl 192
— — im Harn mittels Natriumsuperoxyd 422
— — Verfahren »Rapid« für organische Substanzen 457
— — mittels Wasserstoffsuperoxyd 162
— regelmäßiges Vorkommen von Eisen 161
— Vorkommen in einem Schwefelwasser 648
Schwefeldioxyd, Darstellung von konz. Essigsäure aus Calciumacetat durch dass. 214
Schwefelsäure, Bestimmung 164
— — titrimetrische, freier und gebundener 165. 191
— Prüfung auf Salpetersäure 164
Schwefelwasserstoff, Bestimmung im Rauche von Strammonium-Zigaretten 110
— Bildung bei der alkoholischen Gärung 609
— Einwirkung auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung 173
— Entwicklung beim Kochen der Milch 470
— Reinigung für den Arsennachweis 162
Schwefelwasserstoffentwicklung 162
Schweflige Säure, Bestimmung durch titrierte Jodlösung 163
— — — im Weine 610. 611
— — Jodometrie 163
— — Nachweis im Fleisch 530
— — organisch gebundene in Nahrungsmitteln 458
Schweineseuche-Serum, polyvalentes 387
Scrophulariaceae 106
Secale cornutum, Vegetationsformen 57
Sedimentier-Scheidetrichter zur Harnanalyse 419
Sedum tectorum 41
Seide, Untersuchung künstlicher 653
— Verfälschung der Rohseide mit Fett 651
Seidenchargen, Bestimmungsmethoden 652. 653
Seidenstoffe, Fleckenbildung 652
Seifen, Nachweis von Harz 646
— Trennung von Kohlenwasserstoffen und Kresolen 255
Seifenzusatz zu Desinfektionsmitteln, Bedeutung 406
Selbstreinigung der Flüsse 642
Selen 161
Selen, neue gewichtsanalytische Bestimmung 166
— Rettiggeruch des erhitzten 166
Sellerieöl 311
Semen Colchici, Gehalt an Alkaloïden und ihre Bestimmung 344
— Strophanthi 29
Senegaaufguß und Kodeïnsirup, Farbreaktion 404
Senfmehl, Senföl-Bestimmung 42
Senföl, Bestimmung 241
— — im Senfmehl 42
Senfsamenöl 512
Sennesblätter, entharzte 36
Senoussi-Kaffee 583
Sera, Spezifizität der eiweißpräzipitierenden und deren Wertbestimmung 382
Serin, Synthese 230. 231
Seringeirana 11
Serodiagnostik, Anwendungsformen 391
Serum für Diabetes, Darstellung 385
— gegen Dysenterie 385
— — Heufieber, Darstellung 385
— — Malaria und Pferdesterbe, Darstellung 386
— zum Nachweis des Mutterkornes 552
— Tuberkulose-S. nach Marmorek 389
Serumglobulin, Kohlehydrate 369
Serumtherapie, Anwendung der physikalischen Chemie 382
— neuere Fortschritte und Antistaphylokokkenserum 388
Sesamkuchenfütterung, Einfluß auf die Beschaffenheit des Butterfettes 473
Sesam- u. Erdnußöl, Vermengung 513
Sesamöl, Jodzahl 513
— Kenntnis 524
— Reaktion 524
— — mittels Zinnchlorür 509
Sevila 586
Sicherheitsaufsatz für Gefäße mit brennbarem Inhalt 145
Sideroxylon dulcificum 4
Signierapparate mit Celluloidschablonen 150
Silber 198
— kolloidales 153. 198
— — Darstellung 198
— als reduzierendes Mittel 199
Silberpräparat, neues organisches 368
Silicium 177
Siloxicon 177
Simaba Cedron, Tinktur aus den Samen 109

Simarubaceae 20. 108
Simons-Brot 556
Siris, Zusammensetzung 534. 536
Sirupe, Darstellung mittels Fluidextrakten 408
— Bestimmung der Glykose 573
— — des Wassergehaltes 569
Sirupi 408
Sirupus Mangani oxydati 410
Sitosterin im Maisöl 519
Skatol, Vorkommen in Pflanzenteilen 287
Slà-cinciò 70
Smilaceae 109
Soda, natürliche in Togo 178
— Zerfall gelöster in Kohlendioxyd und Ätznatron 178
Solanaceen 20. 109
Solanaceenbasen 342
Solanin 358
Sorghum, Blausäurebildung durch Enzyme 63
Spaltpilzgärungen, Enzyme bei dens. 374
Sparteïn 346
Spartium junceum, Lokalisation der Alkaloïde 87
Speck, Untersuchung des Specks mit Abfallprodukten gefütterter Schweine 526
Speisefett »Kokoïn« 515
Speiseöl, Blei- und Kupferspuren 505
Sperma, Verhalten gegen Sublimatlösung 676
Sphaeritalban 10
Spigelia marilandica 71
Spinat-Konserve 542
Spirituosen 617
— Bestimmung der Aldehyde 620
Spiritus, Bestimmung des Fuselöls 619
— Darstellung neben Preßhefe 628
Spleniferrin 394
Spritzflaschen, Neuerung an dens. 136
Sprottenöl 524
Stärke, Bestimmung in Kartoffeln 549
— Darstellung löslicher 252
— haltbare Lösung 252
— Verzuckerung durch Diastase 252
— Wasserbestimmung 596
Stärkearten, als Nahrungsmittel verwendete exotische 554
Stärkebestimmungen 547
— Methodik 548
Stärkejodid, Zusammensetzung 253
Stärkekörner in den Samen von Fructus Caspici 110
Stärkesirupe 573
— Vorkommen von Schwefliger Säure 573
Stärkezucker, Nachweis des unreinen St. im Wein 601
— Vorkommen von Schwefliger Säure 573
Stahl, Schwefelbestimmung 192
Standgefäße, Tropfaufsatz für dies. 144
— Vorrichtung zum luftdichten Verschluß 144
Stearinsäure, Bestimmung 506
Steinkohlen, Brenzkatechin aus dens. 265
Steinkohlenteer, Vorkommen von Acetophenon und anderen Ketonen 254
Steinmetz-Brot 557
Steinpilze, getrocknete 55
Stenocalix brasiliensis 7
— Michelii 6
Sterculiaceae 112
Sterilisationsapparate, Anleitung zur billigen Herstellung ders. 146
— Kontrolle der Temperatur 153
Sternanis 587
Sternanisöl 311
Stickstoff 167
— Bestimmung des organischen ohne Apparate 459
— — nach Kjeldahl 459. 460
— — des organischen bei Gegenwart von Salpeter-Stickstoff 460
— — — Nitrat-St. 461
— — — — bei Gegenwart organischer Substanzen 168
Stickstoffsubstanzen, Bestimmung mittels Quecksilberchlorid im Harn 431
Stillingia sebifera 53
Strammonium-Zigaretten, Bestimmung von Atropin, Blausäure und Schwefelwasserstoff im Rauche ders. 110
Streptokokkenserum, Anwendung beim Menschen 388
Strontium 182
— Bestimmung neben Calcium und Baryum 184
— qualitativer Nachweis mit Kaliumchromat 184
Strophanthus gratus Franch. 29
Strychnin, Bestimmung in Strychnospräparaten 348
— und Chinin, quantitative Trennung 350
— Erkennung mittels des Wenzellschen Reagens 350
— Nachweis im Dickdarminhalt 665
— mikrochemische Reaktion 665
Strychninvergiftung, Sicherung des physiologischen Experiments 666

Strychninvergiftung, Persodin als Antidot 351
Strychnospräparate, Bestimmung von Strychnin und Brucin 348
Stuhlzäpfchen, Apparat zum Formen ders. 400
Styraceae 114
Styrax liquidus 114
Sublimat in der Desinfektionspraxis 219
Süßkartoffelmehl, Darstellung 39
Süßkartoffel-Kultur, Wichtigkeit ders. 39
Süßweine, Unterscheidung von mit Alkohol versetzten Mosten 600
— Bestimmung des Ammoniakstickstoffs 618
— und Liköre 618
Sulfocyansäure, Nachweis, neue Methoden 289
Sulfonsäuren, Einwirkung des Dimethylsulfates auf aromatische 276
Sulfur praecipitatum, geringer Kalkgehalt dess. 162
Suppenwürzen, Untersuchung 585
Suppositoria 410
Suppositorien, Darstellung aus Kopraöl 410
Suprarenin, blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren 392
— Kenntnis 392. 398
Syringasäure, Synthese 275

T.

Tabak, Absorptionsmittel für die beim Rauchen entstehenden Verbindungen 655
Tabakerzeugnisse, entnikotinisierte 112
Tabernaemontana ventricosa Hochst. 29
Tablettae 411
Tabletten, Bereitung 411
— Bestimmung von Kalium chloricum in dens. 178
— Kontrolle auf ihren Gehalt an starkwirkenden Arzneimitteln 411
Tacca pinnatafida 554
Talgigwerden der Butter unter dem Einfluß des Lichtes 498
Taligot 554
Tamacoare 89
Tamaquaré 89
Tamaquary 89
Tannalbin, Reaktionen 275
Tannenhonig, Honigdextrin dess. 576
Tannigen, Reaktionen 275
Tannin, Ablagerung im Kastanienbaum 63
Tannin, Bestimmung 274
Tanninextrakt, Darstellung eines festen in kaltem Wasser löslichen 274
Tannobromin 275
Tannoform, Reaktionen 275
Taurin, Derivate 280
Taurocholsäure 280
Tavolo 554
Taxaceae 114
Taxus baccata 114
Tee 582
— Bestimmung des Koffeïns 586
— Nachweis des Teïns 585
— Untersuchung 15
— Zusammensetzung, Anbau und Zubereitung 585
Teeaufguß, Einfluß der Härte des Wassers 585
Teeblätter, Ferment ders. 584
Tee-Zigaretten 587
Teegärung 583
Tee-Konserven 587
Teepflanze, Teïngehalt 586
Teesamenöl 512
Teer, Entfernung aus dem rohen Holzessig 214
— Erfahrungen mit farblosem 255
Teerextrakte, Darstellung antiseptischer 255
Teerfarbstoffe, Einfluß auf die Verdauung 464
Teeröl und echtes Kadeöl, Unterscheidung 48
Teïn, Nachweis im Tee 585
— Sublimationsmethode zum Nachweis 586
Teïngehalt der Teepflanze 586
Tellur 161
— chemisch reines 166
— Doppelhaloïde dess. in Verbindung mit Alkaloïden 323
Telfairiasamen aus West-Usambara 43
Tengusa 26
Terpentin, Gewinnung aus Holz 21
— österreichischer 23
— Unterscheidung des künstlichen vom natürlichen 22
Terpentinöl, Gewinnung aus Holz 21
— jodiertes 312
— Mineralölbestimmung in dems. 525
— Untersuchung 312
— Verfälschung mit Petroleumdestillat 312
Terpin, Jod als Reagens 312
Tetrajodphenolphtaleïn, Darstellung 282
Thapsiaharz 116

Thaumatococcus Daniellii Benth. 4
Theobromin, Bestimmung im Kakao 578
Theophyllin, Darstellung 242
— und dessen Alkalisalze, Darstellung 243
Thioderivate des Kampfers 299
Thiosulfat, Nachweis in Lebensmitteln neben Sulfiten 458
Thoriumhydroxyd, kolloidales 158
Thunfisch-Rogen 505
Thymol, Jod und Bromderivate dess. 265
Tinctura Aconiti, Wertbestimmung 95
— Ferri pomata, Darstellung 412
— Jodi, haltbare, nicht reizende 413
— — Verunreinigung mit Eisenjodür 161
— Kino, Darstellung haltbarer 413
— — Gelatinieren ders. 413
— Rhei aquosa, Darstellung 414
— Vanillae, Darstellung 414
Tincturae 411
Tinktur aus den Samen von Simaba Cedron 109
Tinkturen, haltbare und klare Mischungen verschiedener 412
— Untersuchung der Harzt. 412
— Herstellung 411
Titerstellung in der Jodometrie 152
Togo-Kolanüsse 112
o-Toluidin, Nachweis 276
p-Toluidin, Nachweis 276
Tolypyrin-Orthoform 267
Tonerdelösung, Darstellung der essigsauren aus Alkalialuminat 215
Toxine, Einwirkung der Peroxyde und Oxydasen 388
Trauben, Vorkommen von Salicylsäure 606
Traubenkernöl 525
Traubensaft, Bestimmung der Äpfelsäure 604
Treber, Wasserbestimmung 596
Trichloracetal-Chloralhydrat, ein Reagens auf Myrrhe 34
Trichter, selbstschließender Kontrolltr. 146
Trichterbrenner 138
Trichtermensur, neue 146
Trifolium pratense perenne, Öl der Samen 510
— repens, Öl der Samen 510
Trifoliumöle 510
Trinkwasser, Bestimmung des Eisens 636
— bleilösende Wirkung 637
— Gewinnung von keimfreien durch Chlor und Brom 637
Trinkwasser, Sterilisation durch Natriumbisulfat 638
Trinkwasserverhältnisse im Regierungsbezirke Cassel 626
Triphenylarsinoxychlorid 257
Triumphsparkaffee 583
Trockenschränke, Ersatz für metallene 138
Trockenschrank, neuer 149
Trockenverschluß-Oblatenkapseln 395
Trocken-Wärme-Apparat, neuer 480
Tropacocainchlorhydrat, Unverträglichkeit mit Protargol 367
Tropaeolin, Reaktionen 624
Tropenkulturen, bisherige Ergebnisse und Aussichten der deutsch-afrikanischen 1
Tropfaufsatz für Standgefäße 144
Tropidin, Synthese 333
Tropin, Synthese 333
Trüffel, charakteristisches Mycelium 60
Trychosanthes globosa 19
Trypsingehalt der Pepsine des Handels 380
Tubenfüllapparat 150
Tubera Jalapae, Prüfung 40
Tuberkulinalbumose 389
Tuberkulose-Impfstoff von Marmorek 389
— -Serum von Marmorek 389
Tuberosenöl 313
Tuberosenblütenöl, ätherisches 312
Typhusbazillen, Nachweis im Wasser 638
— Verhalten in der Milch und deren Produkten 465
Typhusserum-Agglutinine 390
Tyrosin und Leucin, Methode zur Trennung 229

U.

Überschwefelsaure Salze 165
Ulmaceae 115
Umbelliferae 115
Umbelliferen, vergleichende Untersuchungen 115
Ungarweine 614
— Zusammensetzung ders. und ihrer Asche 614
Unijela 29
Universal-Dreifuß 131
Unguenta 415
— Herstellung mit Cearin solidum und Unguentum Paraffini 415
Unguentum Paraffini „Isleib" 415
— — Verbesserung 415
Uransäure, in Verbindung mit Alkaloïden 323

Uricometer 428
Urobilin, Nachweis 444
Urometer, neues 426
— verbessertes Jolles-Göckelsches 141
Urostigma Doliarum 9
Urticaceae 20. 116
Usnea hista 66

V.

Vakuumdestillation, neuer Vorstoß für fraktionierte 137
Vakuumtrockenverfahren für Gemüse und Obst 542
Vanille 587
— Bildung des Parfüms 80
— Fälschung 81
— Vanillin-Bestimmung 81
Velopurin zur Salbendarstellung 415
Veraschung organischer Substanzen, Verwendung von kalzinierter Magnesia 456
Veraschungsverfahren zur Bestimmung von Chlor in tierischen Flüssigkeiten und Organen, sowie in Nahrungsmitteln 456
Veratrin, ein dems. ähnliches Ptomaïn 666
Verbandmaterialien, medizinische in alter und neuer Zeit 416
Verbandstoffe 416
— Bestimmung von Karbolsäure und anderen Phenolen 416
— Sterilisierung ders. 416
Verbenaceen 20
Verbenaöl 314
Verdauung, Einfluß einiger Teerfarbstoffe auf dies. 464
Vergiftung durch Anilin 660
Vergiftung durch Arsen 671
— — Arsenwasserstoff 671
— — Chromsäure 672
— — Zitronensäure 673
— — Colchicin 662
— — Kaliumdichromat 673
— — Kornradesamen 674
— — Nitrobenzol 660
— — Stechapfelblätter 673
— — Wintergreenöl 660
— kombinierte durch Morphium und Atropin 662
— durch ein flüssiges Haarfärbemittel 674
Vetiveröl, Alkohole in dems. 314
— Gewinnung eines ketonartigen Produktes aus dems. 314
Vina 415
Vinum Chinae 415
Vinum Colchici, kristallinische Ausscheidungen 415
Viridinsäure 583
Viscin, Beseitigung der grünen Farbe 71
Viscinum depuratum 71
Viskosität, Bestimmungsmethode 521
Vogelbeeren, Vorkommen von Salicylsäure 563
Vogeleier, Vorkommen von Arsen 671
— Vorkommen einer fibrinogenen Substanz in dem Eiweiß ders. 364
Volemit, Vorkommen in Primulaceen 94
Vorratsgefäße, explosionssichere 145
Vorstoß, neuer für fraktionierte Vakuumdestillation 137

W.

Wacholderbeeren, Ursache der Färbung 44
Wachs, Bestimmung des Schmelzpunktes 457
— aus Deutsch-Ostafrika 649
— portugiesisches 649
— Prüfung auf Ceresin 648
— Untersuchung 646. 647
Wagen, hydrostatische Zeigerw. 141
— Mikrowage für Analysen 140
— verbesserte Balkenform für chemische 140
Warmwasserapparat mit Dampfheizung 149
Waschextrakt, Luhns, Zusammensetzung 646
Waschmittel, Zusammensetzung 646
Waschpulver, Minlossches, Zusammensetzung 646
Waschstein, Grossers, Zusammensetzung 646
Wasser 626
— Auftreten von Mangan und Eisen 637
— bakteriologische Untersuchung 638
— Bakterium coli als Indikator für Fäkalienverunreinigung 638
— Bereitung von ammoniakfreiem für Wasseranalysen 630
— Bestimmung des Eisens 636
— — der Kohlensäure 629
— — in Malz, Hefe, Trebern, Hopfen und Stärke 596
— — von Nitraten 631. 632. 633
— — der organischen Substanzen 626
— — — oxydierbaren Substanzen 627

Wasser, Bestimmung in Rohrzucker und Sirupen 569
— — von Salpetersäure 631. 632. 633
— — des Sauerstoffs 628
— bleilösende Wirkung 637
— Einfluß des destillierten Wassers bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit 627
— Enteisenung 636
— Entfärbung von Moorwasser durch Alaun 637
— Fällung von Calcium und Magnesium mit Natriumkarbonat 633
— Filtrationseffekte der Grundwässer 626
— Härtebestimmung 634. 635
— Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks mit Diamidophenol 630
— — von Nitriten 630. 631
— — — Typhusbazillen 638
— — — Verunreinigungsstoffen 628
— Ozon zur Verbesserung 637
— Reaktion auf Nitrite 630
— Reinigung von silicium- und magnesiumhaltigem W. 635
— neues Reinigungsverfahren 638
— Sterilisation durch Fluorsilber 638
— — — Jod 637
— — — Ozon 637
— Untersuchung 626
— Vorgänge bei der Enteisenung 636
Wasserbäder, Kolonnenw. aus emailliertem Blech 134
— Schutzaufsatz aus Porzellan 134
— mit Sparmantel 134
Wassermelonenöl 512
Wassermelonensamen, Öl ders. 525
Wasserstoff 155
Wasserstoffsuperoxyd, Anwendung zur Bestimmung des Schwefels 162
— zur Eiweißgewinnung aus Blut 362
— des Handels 156
— qualitative Reaktionen und deren Anwendbarkeit bei Gegenwart von Milch 486
— Verwendung in der Maßanalyse 155
Wein 598
— Acetaldehyd beim Altern dess. 612
— gleichzeitige Alkohol- und Extraktbestimmung 600
— Ausfrierenlassen 598
— Bestimmung der Äpfelsäure 604
— — des Alkohols 599. 600
— — — Ammoniakstickstoffs in Süßweinen 613
— — der Bernsteinsäure 605
— — von Fluor 608
Wein, Bestimmung des Glyzerins 608
— — der Phosphorsäure 607
— — — freien Schwefligen Säure 610. 611
— Böcksern dess. 610
— Charakterisierung gezuckerter 601
— Eigenschaften des von mit Meltau befallenen Stöcken stammenden 599
— Entfärbungspulver 617
— Extrakt und Bouquet 599
— Gehalt an flüchtigen Säuren 602
— — der Handelsweine an Gesamtsäure 603
— — — — an nicht flüchtigen Säuren 603
— — der Mistellweine an ätherlöslichen Säuren 613
— Gipsen 611
— Nichtexistenz von Kaliumbisulfat in gegipsten 611
— Klärmittel 616
— Kupfergehalt 612
— Lactocoll als Verbesserungsmittel 616
— Nachweis von Fluor 609
— — — Saccharin 592
— — — Salpetersäure 611
— — des unreinen Stärkezuckers 601
— — und Bestimmung eines Wasserzusatzes 599
— Prüfung auf Farbstoffzusatz 613
— Reaktion auf Fruchtgerbstoff 607
— Säureabnahme 603
— Schwefelwasserstoffbildung 610
— Unterscheidung von mit Alkohol versetzten Mosten und Süßweinen 600
— Verhältnis von Extrakt und Mineralbestandteilen 600
— Versuche über das Schwarzwerden 606
— Vorhandensein von Nitraten 611
— Vorkommen der Milchsäure 604
— — und Bestimmung organischer Säuren 602
— — von Oxalsäure 604
— — — Salicylsäure 606
— Zuckergehalt 601
— Zusammensetzung eines Kunstweines 615
Weine, aufgekochte von Montefeltro 612
— von Cesignola 613
— des Jahres 1901 599
— Resinat-W. 615
— Ungar-W. 614
Weinfässer, Anstrichmasse Ripolin 617

Weinfässer, -bottiche, -fuder und -zisternen und die Kälte 598
Weinmost, Wormser 598
Weinsäure, charakteristische Reaktion der freien 225
— Eisenchlorid als Reagens 222
— Löslichkeit in Äther 226
— Nachweis der gewöhnlichen mittels Linksweinsäure 224
— Synthese in wissenschaftlicher und technischer Beziehung 224
Weintrester, Zusammensetzung des Alkohols aus dens. 623
Weinverbesserungsmittel 616
Weizen-Ausreuter, amerikanische 551
Weizenbier, Herstellung 595
Weizenkleber 554
Weizenmehl 552
— Nachweis einer Verfälschung 552
Welmanssche Reaktion auf vegetabilische Fette 506
Wicken im Getreidemehl und menschlicher Nahrung 552
Wintergreenölvergiftung 660
Wismut 174
— Bestimmung, kolorimetrische 175
— neue Verunreinigung 174
Wismuthydroxydhydrosol 158
Wismutoxyd, kolloïdales 174
Wismutoxyjodidagaricinat, Darstellung 359
Wollfettwachs, Untersuchung 284
Wolloleïne, Untersuchung 284
Woodit 27
Würste, Färbung ders. 531
— Furon als Konservierungsmittel 532
— Untersuchung 527
Würze, Einfluß der Beschaffenheit des Malzes auf dies. 597
Wuk 534. 536

X.

Xanthinbasen, Bestimmung in Kakao und Schokoladen 578
Xanthinkörper des Fleischextraktes 533
Xanthoxylaceae 116
Xanthoxylon scandens, Holz dess. 116

Y.

Yermeth 623
Ylang-Ylangöl, Darstellung von künstlichem 314
Yohimbin 351
— Farbenreaktionen 351
— Spaltung durch Alkali 352
Yomogiöl 315

Z.

Zapote blanco 104
Zea Mais 20
Zeigerwage, hydrostatische 141
Zentrifugengläser, bürettenartige 143
Zerstörung organischer Substanzen 667
— — — einfache Vorrichtung 667
— — — Wirkung der Caroschen Säure 666
Zibet 121
Ziegenmilch, Nachweis in Kuhmilch 482
Zimt 587
— Bestimmung des Zimtaldehyds 590
— Ceylon 7. 65
— Stärkegehalt 590
— Verfälschung 590
Zimtaldehyd, Bestimmung im Zimt 590
Zimtöl, Unterscheidung zwischen chinesischem und Ceylon- 315
Zimtrinden, Zuckergehalt 589
Zincum oxydatum, Löslichkeit in Wasser 185
— — purum 186
Zingiber Mioga (Thunb) Roscoe, Rhizom 117
Zingiberaceae 116
Zink 186
— Bestimmung, jodometrische 186
— — als Sulfid 186
— Vorkommen in Fruchtsäften und Beerenweinen 563
— — im Kalium chloricum 179
Zinn, Nachweis in Sardinen 542
Zinnchlorür bei der Sesamölreaktion 509
Zirkoniumhydroxyd, kolloïdales 158
Zitronellöl 316
— in Kamerun 317
— Verfälschung 316
Zitronenkerne, fettes Öl ders. 51
Zitronenöl 296
Zitronensäure, Eisenchlorid als Reagens 222
— Löslichkeit in Äther 226
— Nachweis 226
Zitronensaft aus frischen Früchten 565
— Zusammensetzung 565
Zitrophen 278
Zucker 569
— Bestimmung 461
— — im Harn 434
— — in eisenhaltigem Harn 435
— — im Harn, vereinfachtes jodometrisches Verfahren 434

Zucker, Bestimmung im Harn, neue Methode 435
— — kleinster Mengen 249
— — in Schokolade 579
— — des nicht vergärbaren in Zuckerrohrmelassen 573
— Bildung im Organismus bei Glykurie und Nachweis der pathologischen Ausscheidungen 433
— Einfluß auf die Gärungen in der Milch und dem Käse 484
— Gegenwart in Ölsamen und dessen Rolle bei der Bildung der Öle 4
— Gehalt in Schokolade 579
— Nachweis im Harn durch Gärung 435
— — mit oxalsaurem Phenylhydrazin 433
— Natur der Überhitzungsprodukte 573
— Osone-Darstellung aus den Osazonen ders. 248
— Reaktion mit alkalischer Kupferlösung 433
— Verschwinden von reduzierendem im Zuckerrohr 570
Zuckerabläufe, stickstoffhaltige Bestandteile 573
Zuckerarten des Enzianpulvers und Enzianextraktes 61
Zuckerlösungen, Berücksichtigung der durch Bleiessig erzeugten Niederschläge 570
— Entfärbung dunkler 569
Zuckerpflanzen 4
Zuckerrohr, Verschwinden des reduzierenden Zuckers 570
Zuckerrohrmelassen, Bestimmung und Menge des nicht vergärbaren Zuckers 573
Zuckerrüben, Vorkommen von Oxydasen 377
Zündhölzer, phosphorfreie 655
Zwiebelöl 317
Zygophyllaceae 118
Zylinder-Reibmaschine, System Palmiè 150
Zymase, analoges, gärungerregendes Enzym in verschiedenen Organen des Tierkörpers 380



